

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



REC'D 28 JUL 2004
WIPO PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 103 24 345.3

Anmeldetag: 27. Mai 2003

Anmelder/Inhaber: Merck Patent GmbH,
Darmstadt/DE

Bezeichnung: Mesogene Verbindungen

IPC: C 07 D, C 09 K

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 17. Dezember 2003
Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident
im Auftrag

A 9161
06/00
EDV-L

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

**CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT**

**Merck Patent Gesellschaft
mit beschränkter Haftung
64271 Darmstadt**

Mesogene Verbindungen

Mesogene Verbindungen

5 Die vorliegende Erfindung betrifft mesogene Verbindungen mit wenigstens einem Tetrahydropyranring und ihre Verwendung in einem flüssigkristallinen Medium sowie ein die erfindungsgemäßen Verbindungen enthaltendes flüssigkristallines Medium, dessen Verwendung für elektrooptische Zwecke und dieses Medium enthaltende Anzeigen.

10 Flüssige Kristalle werden vor allem als Dielektrika in Anzeigevorrichtungen verwendet, da die optischen Eigenschaften solcher Substanzen durch eine angelegte Spannung beeinflusst werden können. Elektrooptische Vorrichtungen auf der Basis von Flüssigkristallen sind dem Fachmann bestens bekannt und können auf verschiedenen Effekten beruhen. Derartige Vorrichtungen sind beispielsweise Zellen mit dynamischer Streuung, DAP-Zellen (Deformation aufgerichteter Phasen), Gast/Wirt-Zellen, TN-Zellen mit verdrillt nematischer ("twisted nematic") Struktur, STN-Zellen ("super-twisted nematic"), SBE-Zellen ("superbirefringence effect") und OMI-Zellen ("optical mode interference"). Die gebräuchlichsten Anzeigevorrichtungen beruhen auf dem Schadt-Helfrich-Effekt und besitzen eine verdrillt nematische Struktur.

15 20 25 Die Flüssigkristallmaterialien müssen eine gute chemische und thermische Stabilität und eine gute Stabilität gegenüber elektrischen Feldern und elektromagnetischer Strahlung besitzen. Ferner sollten die Flüssigkristallmaterialien niedere Viskosität aufweisen und in den Zellen kurze Ansprechzeiten, tiefe Schwellenspannungen und einen hohen Kontrast ergeben.

30 35 Weiterhin sollten sie bei üblichen Betriebstemperaturen, d.h. in einem möglichst breiten Bereich unterhalb und oberhalb Raumtemperatur eine geeignete Mesophase besitzen, beispielsweise für die oben genannten Zellen eine nematische oder cholesterische Mesophase. Da Flüssigkristalle in der Regel als Mischungen mehrerer Komponenten zur Anwendung gelangen, ist es wichtig, dass die Komponenten untereinander gut mischbar sind. Weitere Eigenschaften, wie die elektrische Leitfähigkeit, die dielektrische Anisotropie und die optische Anisotropie, müssen je nach

Zellentyp und Anwendungsgebiet unterschiedlichen Anforderungen genügen. Beispielsweise sollten Materialien für Zellen mit verdrillt nematischer Struktur eine positive dielektrische Anisotropie und eine geringe elektrische Leitfähigkeit aufweisen.

5

Beispielsweise sind für Matrix-Flüssigkristallanzeigen mit integrierten nichtlinearen Elementen zur Schaltung einzelner Bildpunkte (MFK-Anzeigen) Medien mit großer positiver dielektrischer Anisotropie, relativ niedriger Doppelbrechung, breiten nematischen Phasen, sehr hohem spezifischen Widerstand, guter UV- und Temperaturstabilität und geringem Dampfdruck erwünscht.

10

Derartige Matrix-Flüssigkristallanzeigen sind bekannt. Als nichtlineare Elemente zur individuellen Schaltung der einzelnen Bildpunkte können beispielsweise aktive Elemente (d.h. Transistoren) verwendet werden. Man spricht dann von einer "aktiven Matrix", wobei man zwei Typen unterscheiden kann:

15

1. MOS (Metal Oxide Semiconductor) oder andere Dioden auf Silizium-Wafer als Substrat.
2. Dünnfilm-Transistoren (TFT) auf einer Glasplatte als Substrat.

20

Die Verwendung von einkristallinem Silizium als Substratmaterial beschränkt die Displaygröße, da auch die modularartige Zusammensetzung verschiedener Teildisplays an den Stößen zu Problemen führt.

25

Bei dem aussichtsreicheren Typ 2, welcher bevorzugt ist, wird als elektro-optischer Effekt üblicherweise der TN-Effekt verwendet. Man unterscheidet zwei Technologien: TFT's aus Verbindungshalbleitern wie z.B. CdSe oder TFT's auf der Basis von polykristallinem oder amorphem Silizium. An letzterer Technologie wird weltweit mit großer Intensität gearbeitet.

30

35

Die TFT-Matrix ist auf der Innenseite der einen Glasplatte der Anzeige aufgebracht, während die andere Glasplatte auf der Innenseite die transparente Gegenelektrode trägt. Im Vergleich zu der Größe der Bildpunkt-Elektrode ist der TFT sehr klein und stört das Bild praktisch nicht. Diese 5 Technologie kann auch für voll farbtaugliche Bilddarstellungen erweitert werden, wobei ein Mosaik von roten, grünen und blauen Filtern derart angeordnet ist, dass je ein Filterelement einem schaltbaren Bildelement gegenüber liegt.

10 Die TFT-Anzeigen arbeiten üblicherweise als TN-Zellen mit gekreuzten Polarisatoren in Transmission und sind von hinten beleuchtet.

Der Begriff MFK-Anzeigen umfasst hier jedes Matrix-Display mit integrierten nichtlinearen Elementen, d.h. neben der aktiven Matrix auch Anzeigen 15 mit passiven Elementen wie Varistoren oder Dioden (MIM = Metall-Isolator-Metall).

Derartige MFK-Anzeigen eignen sich insbesondere für TV-Anwendungen (z.B. Taschenfernseher) oder für hochinformative Displays für Rechneranwendungen (Laptop) und im Automobil- oder Flugzeugbau. Neben 20 Problemen hinsichtlich der Winkelabhängigkeit des Kontrastes und der Schaltzeiten resultieren bei MFK-Anzeigen Schwierigkeiten bedingt durch nicht ausreichend hohen spezifischen Widerstand der Flüssigkristallmischungen [TOGASHI, S., SEKIGUCHI, K., TANABE, H., YAMAMOTO, E., SORIMACHI, K., TAJIMA, E., WATANABE, H., SHIMIZU, H., Proc. Eurodisplay 84, Sept. 1984: A 210-288 Matrix LCD Controlled by Double Stage Diode Rings, p. 141 ff, Paris; STROMER, M., Proc. Eurodisplay 84, Sept. 1984: Design of Thin Film Transistors for Matrix Adressing of Television Liquid Crystal Displays, p. 145 ff, Paris]. Mit abnehmendem Widerstand 25 verschlechtert sich der Kontrast einer MFK-Anzeige und es kann das Problem der "after image elimination" auftreten. Da der spezifische Widerstand der Flüssigkristallmischung durch Wechselwirkung mit den inneren Oberflächen der Anzeige im allgemeinen über die Lebenszeit einer MFK-Anzeige abnimmt, ist ein hoher (Anfangs)-Widerstand sehr 30 35

wichtig, um akzeptable Standzeiten zu erhalten. Insbesondere bei low-volt-Mischungen war es bisher nicht möglich, sehr hohe spezifische Widerstände zu realisieren. Weiterhin ist es wichtig, dass der spezifische Widerstand eine möglichst geringe Zunahme bei steigender Temperatur sowie nach Temperatur- und/oder UV-Belastung zeigt. Besonders nachteilig sind auch die Tieftemperatureigenschaften der Mischungen aus dem Stand der Technik. Gefordert wird, dass auch bei tiefen Temperaturen keine Kristallisation und/oder smektische Phasen auftreten und die Temperaturabhängigkeit der Viskosität möglichst gering ist. Ferner ist für eine gute Bildqualität eines MFK-Displays ein hoher Wert der Voltage Holding Ratio (VHR, HR) - die ein Maß für die Abnahme der an einem Display-Bildpunkt angelegten Spannung während eines Zeitintervalls darstellt - erforderlich. Die MFK-Anzeigen aus dem Stand der Technik genügen somit nicht den heutigen Anforderungen.

15

Es besteht somit immer noch ein großer Bedarf nach MFK-Anzeigen mit sehr hohem spezifischen Widerstand bei gleichzeitig großem Arbeits-temperaturbereich, kurzen Schaltzeiten auch bei tiefen Temperaturen und niedriger Schwellenspannung, die diese Nachteile nicht oder nur in geringerem Maße zeigen.

20

Bei TN-(Schadt-Helfrich)-Zellen sind Medien erwünscht, die folgende Vorteile in den Zellen ermöglichen:

25

- erweiterter nematischer Phasenbereich (insbesondere zu tiefen Temperaturen)

30

- Schaltbarkeit bei extrem tiefen Temperaturen (out-door-use, Automobil, Avionik)

35

- erhöhte Beständigkeit gegenüber UV-Strahlung (längere Lebensdauer)

- hohes $\Delta\epsilon$ für eine niedrige Schwellenspannung V_{th}

Mit den aus dem Stand der Technik zur Verfügung stehenden Medien ist es nicht möglich, diese Vorteile unter gleichzeitigem Erhalt der übrigen Parameter zu realisieren.

5

Bei höher verdrillten Zellen (STN) sind Medien erwünscht, die eine höhere Multiplexierbarkeit und/oder kleinere Schwellenspannungen und/oder breitere nematische Phasenbereiche (insbesondere bei tiefen Temperaturen) ermöglichen. Hierzu ist eine weitere Ausdehnung des zur Verfügung stehenden Parameterraumes (Klärpunkt, Übergang smektisch-nematisch bzw. Schmelzpunkt, Viskosität, dielektrische Größen, elastische Größen) dringend erwünscht.

10

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Medien insbesondere für MFK-, IPS-, TN- oder STN-Anzeigen bereitzustellen, die verbesserte Eigenschaften beziehungsweise die oben genannten Nachteile nicht oder in geringerem Maße zeigen und vorzugsweise hohe Werte der dielektrischen Anisotropie und der Voltage Holding Ratio bei großer nematischer Phasenbreite aufweisen. Für diese Aufgabe werden mesogene Verbindungen mit entsprechenden Eigenschaften benötigt.

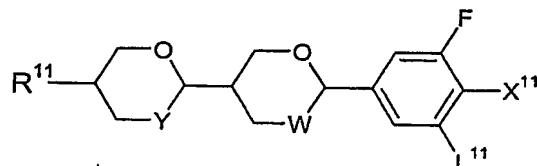
20

Es wurde nun gefunden, dass diese Aufgabe durch die erfindungsgemäßen mesogenen Verbindungen gelöst wird.

25

Gegenstand der Erfindung sind somit mesogene Verbindungen der Formel I,

30



wobei

35

5 R¹¹ H, einen unsubstituierten oder mit Halogen einfach oder mehrfach substituierten Alkyl- oder Alkoxyrest mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen oder Alkenyl- oder Alkenyloxyrest mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen bedeutet, wobei in diesen Resten auch eine oder mehrere CH₂-Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch -C≡C-, -CH=CH-, -O-, -CO-, -CO-O- oder -O-CO- so ersetzt sein können, dass O-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind;

10 X¹¹ F, Cl, -CN, -NCS, SF₅, Fluoralkyl oder Fluoralkoxy mit 1 bis 7 Kohlenstoffatomen oder Fluoralkenyl oder Fluoralkenyloxy mit 2 bis 7 Kohlenstoffatomen bedeutet;

15 L¹¹ H oder F bedeutet; und

20 Y für O und W für CH₂ oder Y für CH₂ und W für O oder Y und W beide für CH₂ stehen.

25 Gegenstand der Erfindung ist weiterhin die Verwendung der Verbindungen der Formel I in flüssigkristallinen Medien. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein flüssigkristallines Medium mit wenigstens zwei mesogenen Verbindungen, das dadurch gekennzeichnet ist, dass es wenigstens eine erfindungsgemäße Verbindung der Formel I enthält.

30 Die Verbindungen der Formel I besitzen einen breiten Anwendungsbereich. In Abhängigkeit von der Auswahl der Substituenten können diese Verbindungen als Basismaterialien dienen, aus denen flüssigkristalline Medien zum überwiegenden Teil zusammengesetzt sind; es können aber auch Verbindungen der Formel I flüssigkristallinen Basismaterialien aus anderen Verbindungsklassen zugesetzt werden, um beispielsweise die dielektrische und/oder optische Anisotropie eines solchen Dielektrikums zu beeinflussen und/oder um dessen Schwellenspannung und/oder dessen Viskosität und/oder dessen Klärpunkt zu optimieren.

5 Die Verbindungen der Formel I sind in reinem Zustand farblos und eignen sich zur Bildung flüssigkristalliner Mesphasen in einem für die elektrooptische Verwendung günstig gelegenen Temperaturbereich. Die erfindungsgemäßen Verbindungen zeichnen sich durch hohe Werte der dielektrischen Anisotropie bei zugleich relativ niedrigen Werten der optischen Anisotropie und guter Löslichkeit in nematischen Mischungen auch bei tiefen Temperaturen aus. Sie führen zu einer deutlichen Verbesserung der Tieftemperatur-Lagerstabilität. Chemisch, thermisch und gegen Licht sind sie stabil.

10 10 Bevorzugte erfindungsgemäße Verbindungen der Formel I sind solche, in denen der Substituent $L^{11} F$ bedeutet.

15 15 Ferner sind erfindungsgemäße Verbindungen der Formel I solche, in denen R^{11} einen geradkettigen Alkyl- oder Alkenylrest mit bis zu 7 Kohlenstoffatomen bedeutet, d.h. mit 1, 2, 3, 4, 5, 6 oder 7 (Alkyl) beziehungsweise 2, 3, 4, 5, 6 oder 7 (Alkenyl) Kohlenstoffatomen. Besonders bevorzugt ist der Alkyl- beziehungsweise Alkenylrest unsubstituiert. Beispielhafte bevorzugte Reste R^{11} sind unter anderem Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, Vinyl, 1E-Propenyl, 2-Propenyl, 1E-Butenyl, 3-Butenyl, 1E-Pentenyl, 3E-Pentenyl, 1E-Hexenyl und 1E-Heptenyl.

20 20 25 25 Verbindungen der Formel I mit verzweigter Flügelgruppe R^{11} können gelegentlich wegen einer noch besseren Löslichkeit in den üblichen, flüssigkristallinen Basismaterialien von Bedeutung sein, insbesondere aber als chirale Dotierstoffe, wenn sie optisch aktiv sind. Smektische Verbindungen dieser Art eignen sich als Komponenten für ferroelektrische Materialien. Verzweigte Gruppen dieser Art enthalten in der Regel nicht mehr als eine Kettenverzweigung. Bevorzugte verzweigte Reste R^{11} sind Isopropyl, 2-Butyl (= 1-Methylpropyl), Isobutyl (= 2-Methylpropyl), 2-Methylbutyl, Isopentyl (= 3-Methylbutyl), 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 2-Ethylhexyl, 2-Propylpentyl, Isopropoxy, 2-Methylpropoxy, 2-Methylbutoxy, 3-Methylbutoxy, 2-Methylpentyloxy, 3-Methylpentyloxy, 2-Ethylhexyloxy, 1-Methylhexyloxy, 1-Methylheptyloxy.

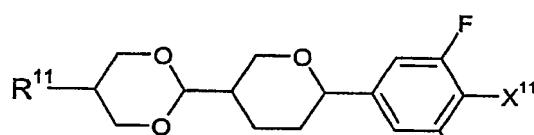
30 30 35 35

Weiter ist es bevorzugt, dass X^{11} in den erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I F, Cl, -CN, OCF_3 oder $OCHF_2$ bedeutet. Besonders bevorzugt ist X^{11} F, OCF_3 oder $OCHF_2$, insbesondere F oder OCF_3 .

5

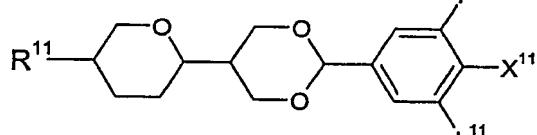
Die erfindungsgemäßen Verbindung der Formel I bilden drei ebenfalls bevorzugte Gruppen, die durch die Formeln IA, IB und IC dargestellt werden:

10



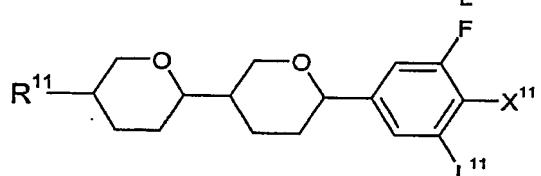
IA

15



IB

20



IC

25

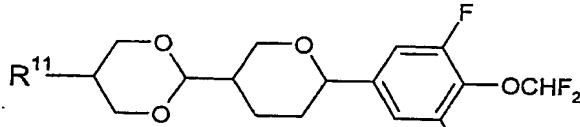
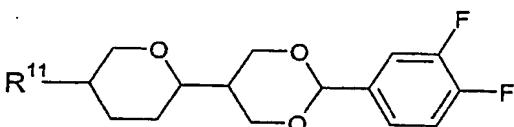
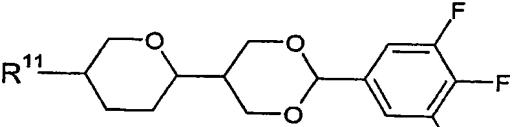
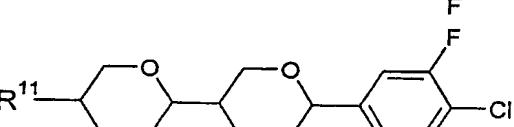
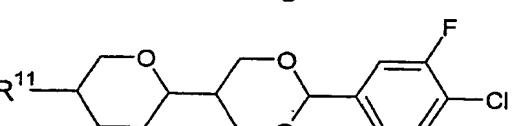
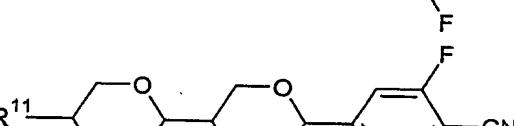
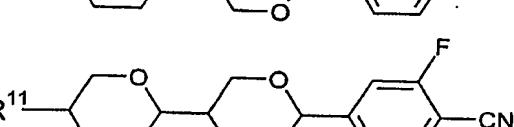
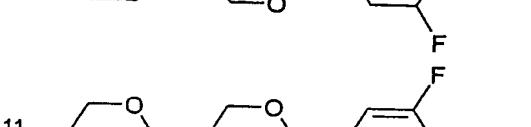
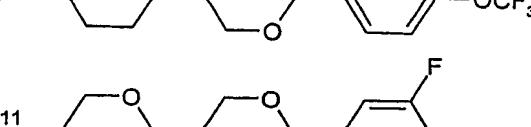
Verbindungen der Formel IA leiten sich von der Formel I dadurch ab, dass Y für Sauerstoff und W für eine CH_2 -Gruppe steht. Verbindungen der Formel IB leiten sich von der Formel I dadurch ab, dass Y für eine CH_2 -Gruppe und W für Sauerstoff steht. In den Verbindungen der Formel IC sind sowohl Y als auch W in Formel I CH_2 -Gruppen. R^{11} , X^{11} und L^{11} haben die gleiche Bedeutung wie oben für Formel I und besitzen auch die oben angegebenen bevorzugten Bedeutungen.

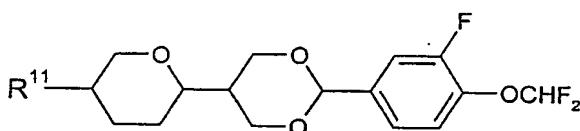
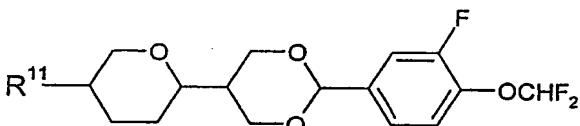
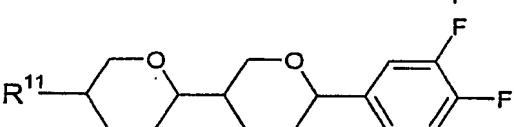
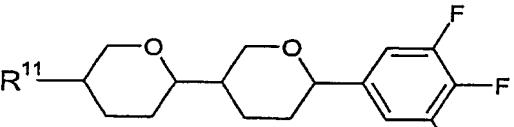
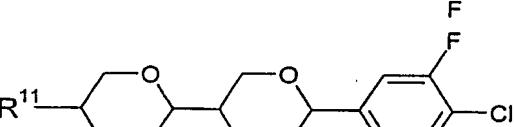
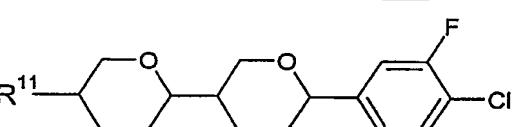
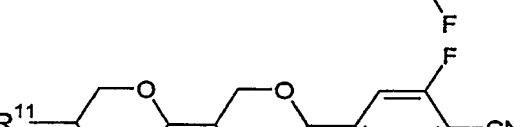
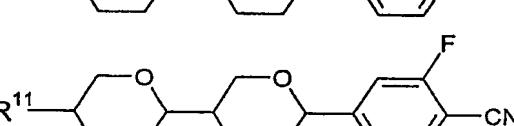
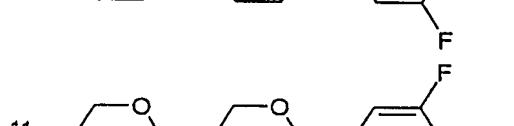
30

Bevorzugte Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I beziehungsweise der Gruppen IA, IB und IC sind ausgewählt aus Verbindungen der Formeln I1 bis I30:

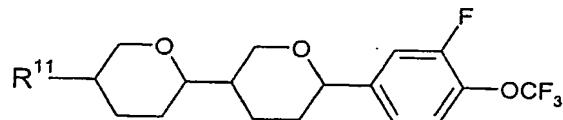
35

5		I1
10		I2
15		I3
20		I4
25		I5
30		I6
35		I7
		I8
		I9

5		I10
10		I11
15		I12
20		I13
25		I14
30		I15
35		I16
		I17
		I18

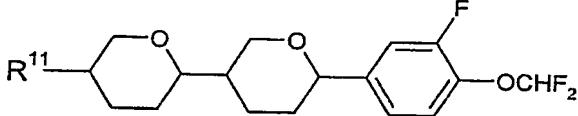
5		I19
10		I20
15		I21
20		I22
25		I23
30		I24
35		I25
		I26
		I27

5



I28

10



I29

25

Dabei hat R^{11} die gleiche Bedeutung wie oben für Formel I. Bevorzugt steht R^{11} für einen geradkettigen Alkyl- oder Alkenylrest mit bis zu 7 Kohlenstoffatomen, insbesondere für Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, Vinyl, 1E-Propenyl, 2-Propenyl, 1E-Butenyl, 3-Butenyl, 1E-Pentenyl, 3E-Pentenyl, 1E-Hexenyl und 1E-Heptenyl. Unter den bevorzugten Verbindungen der Formeln I1 bis I30 sind besonders bevorzugt die Verbindungen der Formeln I2, I4, I6, I8, I10, I12, I14, I16, I18, I20, I22, I24, I26, I28 und I30, insbesondere die Verbindungen der Formeln I2, I8, I12, I18, I22 und I28.

30

Die Verbindungen der Formel I werden nach an sich bekannten Methoden dargestellt, wie sie in der Literatur (z.B. in den Standardwerken wie Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart) beschrieben sind und zwar unter Reaktionsbedingungen, die für die genannten Umsetzungen bekannt und geeignet sind. Dabei kann man auch von an sich bekannten, hier nicht näher erwähnten Varianten Gebrauch machen.

5

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können beispielsweise nach den folgenden Syntheseschemata oder in Analogie dazu hergestellt werden. Dabei ist in Schema 1 im abschließenden Reaktionsschritt auch beispielhaft die Isomerisierung des nach der Hydrierung erhaltenen cis/trans-Isomerengemisches des Tetrahydropyrans der Formel Al zum trans-Isomeren gezeigt.

10

15

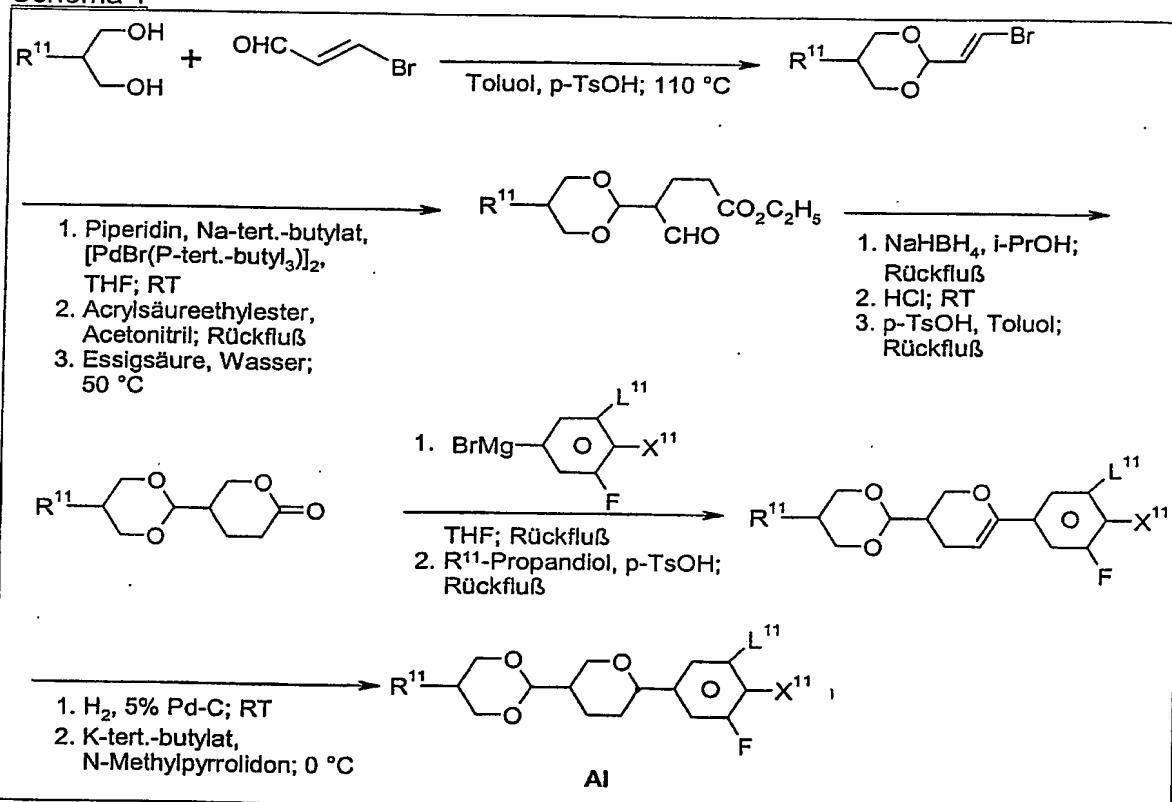
20

25

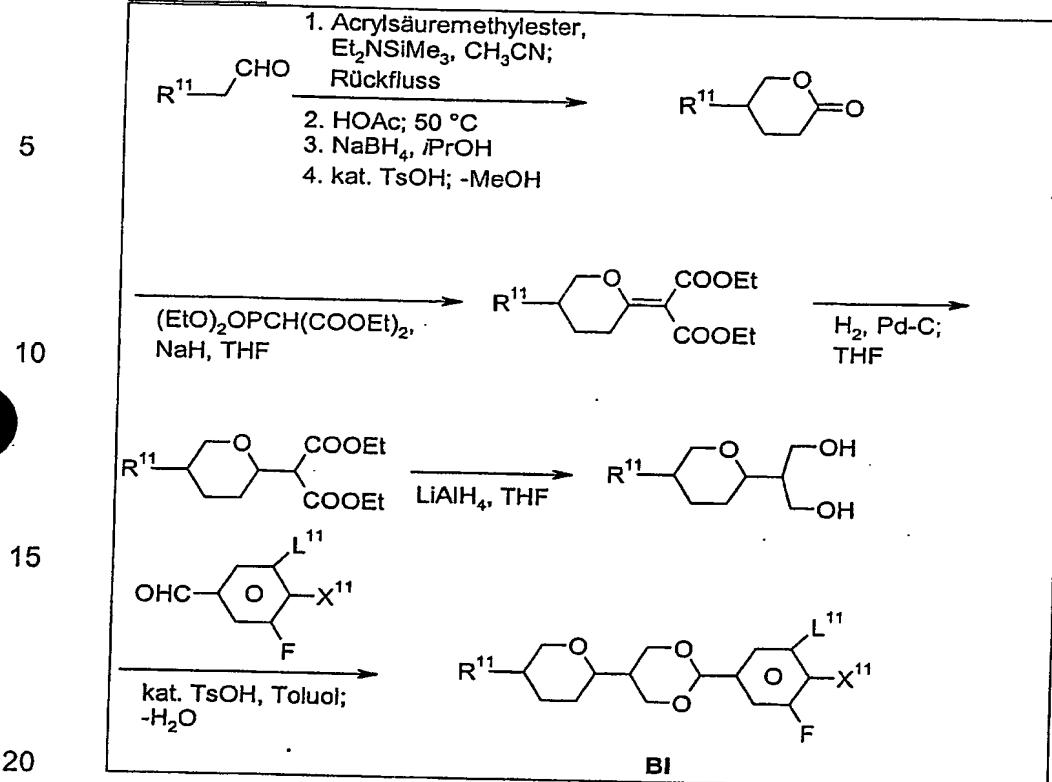
30

35

Schema 1



Schema 2

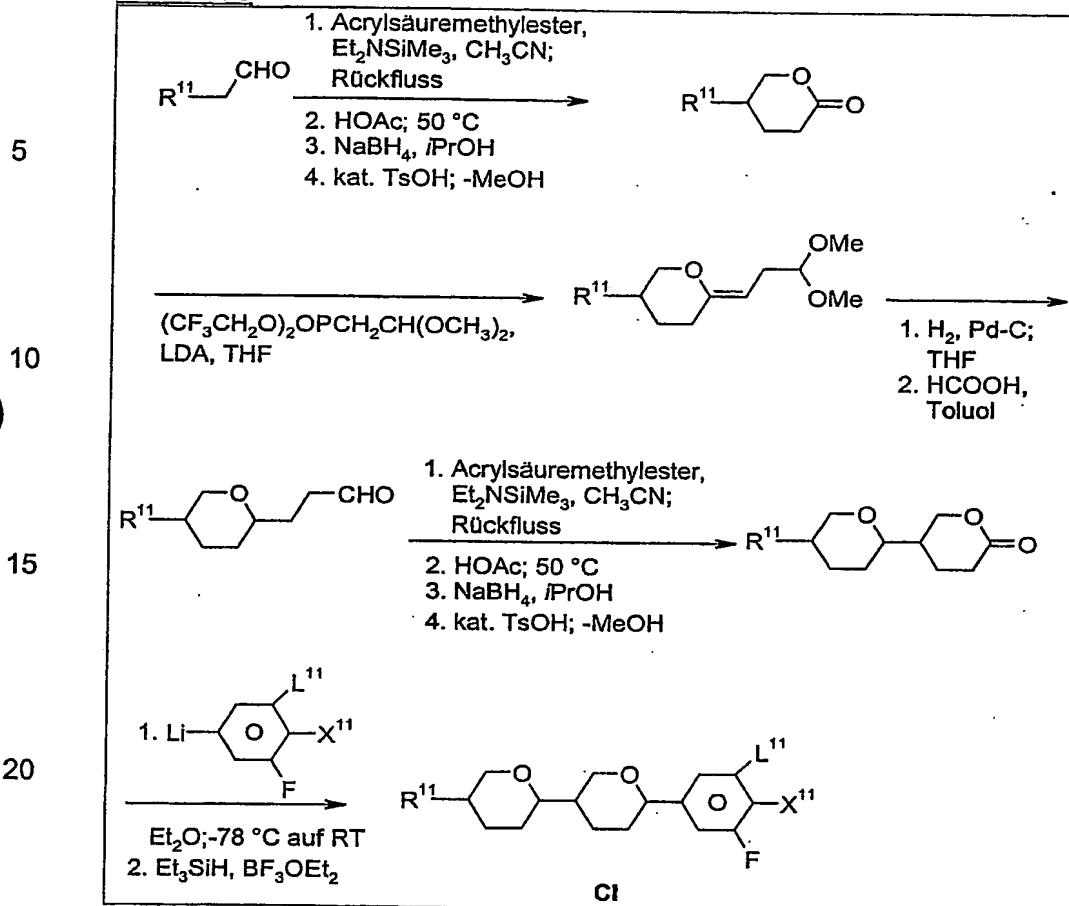


25

30

35

Schema 3



25 Sofern Reste oder Substituenten der erfindungsgemäßen Verbindungen beziehungsweise die erfindungsgemäßen Verbindungen selbst als optisch aktive Reste, Substituenten beziehungsweise Verbindungen vorliegen können, weil sie beispielsweise ein asymmetrisches Zentrum aufweisen, so sind diese von der vorliegenden Erfindung mit umfaßt. Dasselbe gilt für erfindungsgemäße Verbindungen der Formel I, die aus anderen Gründen als Stereoisomeren vorliegen können. Dabei ist es selbstverständlich, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I in (stereo)isomerenreiner Form, zum Beispiel als reine Enantiomeren oder Diastereomeren, oder als Gemisch mehrerer Isomeren, zum Beispiel als Racemat, vorliegen können.

30

35

5 Sofern die Verbindungen der Formel I als cis/trans-Isomeren vorliegen können, sind die trans-Isomeren (beziehungsweise all-trans-Isomeren) im allgemeinen bevorzugt. Sie sind entweder durch selektive Synthese mit Methoden, die dem Fachmann vertraut sind, zugänglich oder werden mittels Isomerisierung mit Basen oder Säuren oder mit Hilfe üblicher Trennverfahren, z.B. Kristallisation, Destillation oder Chromatographie, aus Isomerengemischen erhalten.

10 Die erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Medien enthalten wenigstens eine Verbindung der Formel I. Vorzugsweise basieren sie auf mehreren (vorzugsweise zwei, drei oder mehr) Verbindungen der Formel I, der Anteil dieser Verbindungen ist im allgemeinen 5-95 %, vorzugsweise 10-60 % und besonders bevorzugt im Bereich von 10-40 %.

15 Die erfindungsgemäßen, flüssigkristallinen Medien enthalten vorzugsweise neben einer oder mehreren erfindungsgemäßen Verbindungen als weitere Bestandteile 2 bis 40, besonders bevorzugt 4 bis 30 Komponenten. Insbesondere enthalten diese Medien neben einer oder mehreren erfindungsgemäßen Verbindungen 7 bis 25 Komponenten. Diese weiteren Bestandteile werden vorzugsweise ausgewählt aus nematischen oder nematogenen (monotropen oder isotropen) Substanzen, insbesondere Substanzen aus den Klassen der Azoxybenzole, Benzylidenaniline, Biphenyle, Terphenyle, Phenyl- oder Cyclohexylbenzoate, Cyclohexancarbonsäure-phenyl- oder cyclohexylester, Phenyl- oder Cyclohexylester der Cyclohexylbenzoësäure, Phenyl- oder Cyclohexylester der Cyclohexylcyclohexancarbonsäure, Cyclohexylphenylester der Benzoësäure, der Cyclohexancarbonsäure bzw. der Cyclohexylcyclohexancarbonsäure, Phenylcyclohexane, Cyclohexylbiphenyle, Phenylcyclohexylcyclohexane, Cyclohexylcyclohexane, Cyclohexylcyclohexylcyclohexene, 1,4-Bis-cyclohexylbenzole, 4,4'-Bis-cyclohexylbiphenyle, Phenyl- oder Cyclohexylpyrimidine, Phenyl- oder Cyclohexylpyridine, Phenyl- oder Cyclohexyl-dioxane, Phenyl- oder Cyclohexyl-1,3-dithiane, 1,2-Diphenylethane, 1,2-Dicyclohexylethane, 1-Phenyl-2-cyclohexylethane, 1-Cyclohexyl-2-(4-phenyl-cyclohexyl)-ethane, 1-Cyclohexyl-2-biphenyllethane, 1-Phenyl-2-cyclohexyl-phenylethane, gegebenenfalls halogenierten Stilbene, Benzyl-

20

25

30

35

phenylether, Tolane und substituierten Zimtsäuren. Die 1,4-Phenylengruppen in diesen Verbindungen können auch fluoriert sein.

5 Die wichtigsten als weitere Bestandteile der erfindungsgemäßen Medien in Frage kommenden Verbindungen lassen sich durch die Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 charakterisieren:

	R'-L-E-R"	1
10	R'-L-COO-E-R"	2
	R'-L-OOC-E-R"	3
	R'-L-CH ₂ CH ₂ -E-R"	4
	R'-L-C≡C-E-R"	5

15 In den Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 bedeuten L und E, die gleich oder verschieden sein können, jeweils unabhängig voneinander einen bivalenten Rest aus der aus -Phe-, -Cyc-, -Phe-Phe-, -Phe-Cyc-, -Cyc-Cyc-, -Pyr-, -Dio-, -G-Phe- und -G-Cyc- sowie deren Spiegelbildern gebildeten Gruppe, wobei Phe unsubstituiertes oder durch Fluor substituiertes 1,4-Phenylen, Cyc trans-1,4-Cyclohexylen oder 1,4-Cyclohexenylen, Pyr Pyrimidin-2,5-diyI oder Pyridin-2,5-diyI, Dio 1,3-Dioxan-2,5-diyI und G 2-(trans-1,4-Cyclohexyl)-ethyl bedeuten.

25 Vorzugsweise ist einer der Reste L und E Cyc, Phe oder Pyr. E ist vorzugsweise Cyc, Phe oder Phe-Cyc. Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Medien eine oder mehrere Komponenten ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5, worin L und E ausgewählt sind aus der Gruppe Cyc, Phe und Pyr und gleichzeitig eine oder mehrere Komponenten ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5, worin einer der Reste L und E ausgewählt ist aus der Gruppe Cyc, Phe und Pyr und der andere Rest ausgewählt ist aus der Gruppe -Phe-Phe-, -Phe-Cyc-, -Cyc-Cyc-, -G-Phe- und -G-Cyc-, und gegebenenfalls eine oder mehrere Komponenten ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5, worin die Reste L und E ausgewählt sind aus der Gruppe -Phe-Cyc-, -Cyc-Cyc-, -G-Phe- und -G-Cyc-.

R' und/oder R" bedeuten jeweils unabhängig voneinander Alkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, Alkenyloxy oder Alkanoyloxy mit bis zu 8 C-Atomen, -F, -Cl, -CN, -NCS, $-(O)_i CH_{3-(k+l)} F_k Cl_l$, wobei i 0 oder 1 und k und l 1, 2 oder 3 sind.

5

R' und R" bedeuten in einer kleineren Untergruppe der Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 jeweils unabhängig voneinander Alkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, Alkenyloxy oder Alkanoyloxy mit bis zu 8 C-Atomen.

10

Im folgenden wird diese kleinere Untergruppe Gruppe A genannt und die Verbindungen werden mit den Teilformeln 1a, 2a, 3a, 4a und 5a bezeichnet. Bei den meisten dieser Verbindungen sind R' und R" voneinander verschieden, wobei einer dieser Reste meist Alkyl, Alkenyl, Alkoxy oder Alkoxyalkyl ist.

15

In einer anderen als Gruppe B bezeichneten kleineren Untergruppe der Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 bedeutet R" -F, -Cl, -NCS oder $-(O)_i CH_{3-(k+l)} F_k Cl_l$, wobei i 0 oder 1 und k und l 1, 2 oder 3 sind; die Verbindungen, in denen R" diese Bedeutung hat, werden mit den Teilformeln 1b, 2b, 3b, 4b und 5b bezeichnet. Besonders bevorzugt sind solche Verbindungen der Teilformeln 1b, 2b, 3b, 4b und 5b, in denen R" die Bedeutung -F, -Cl, -NCS, $-CF_3$, $-OCHF_2$ oder $-OCF_3$ hat.

20

In den Verbindungen der Teilformeln 1b, 2b, 3b, 4b und 5b hat R' die bei den Verbindungen der Teilformeln 1a bis 5a angegebene Bedeutung und ist vorzugsweise Alkyl, Alkenyl, Alkoxy oder Alkoxyalkyl.

25

In einer weiteren kleineren Untergruppe der Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 bedeutet R" -CN; diese Untergruppe wird im folgenden als Gruppe C bezeichnet und die Verbindungen dieser Untergruppe werden entsprechend mit Teilformeln 1c, 2c, 3c, 4c und 5c beschrieben. In den Verbindungen der Teilformeln 1c, 2c, 3c, 4c und 5c hat R' die bei den Verbindungen der Teilformeln 1a bis 5a angegebene Bedeutung und ist vorzugsweise Alkyl, Alkoxy oder Alkenyl.

Neben den bevorzugten Verbindungen der Gruppen A, B und C sind auch andere Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 mit anderen Varianten der vorgesehenen Substituenten gebräuchlich. Alle diese Substanzen sind nach literaturbekannten Methoden oder in Analogie dazu erhältlich.

5

Die erfindungsgemäßen Medien enthalten neben erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I vorzugsweise eine oder mehrere Verbindungen, welche ausgewählt werden aus den Gruppen A und/oder B und/oder C. Die Massenanteile der Verbindungen aus diesen Gruppen an den erfindungsgemäßen Medien sind vorzugsweise:

10

Gruppe A: 0 bis 90 %, vorzugsweise 20 bis 90 %, besonders bevorzugt 30 bis 90 %;

15

Gruppe B: 0 bis 80 %, vorzugsweise 10 bis 80%, besonders bevorzugt 10 bis 65 %;

20

Gruppe C: 0 bis 80 %, vorzugsweise 5 bis 80 %, besonders bevorzugt 5 bis 50 %;

wobei die Summe der Massenanteile der in den jeweiligen erfindungsgemäßen Medien enthaltenen Verbindungen aus den Gruppen A und/oder B und/oder C vorzugsweise 5 bis 90 % und besonders bevorzugt 10 bis 90 % beträgt.

25

Die erfindungsgemäßen Flüssigkristallmischungen ermöglichen eine bedeutende Erweiterung des zur Verfügung stehenden Parameterraumes.

30

Die erzielbaren Kombinationen aus Klärpunkt, thermischer und UV-Stabilität sowie dielektrischer und optischer Anisotropie übertreffen bei weitem bisherige Materialien aus dem Stand der Technik.

Die Forderung nach hohem Klärpunkt, nematischer Phase bei tiefer Temperatur sowie einem hohen $\Delta\epsilon$ konnte bislang nur unzureichend erfüllt werden. Bekannte mesogene Verbindungen und sie enthaltende Flüssigkristall(FK)-Mischungen mit entsprechendem Klärpunkt und vergleichbarer Viskosität weisen geringere $\Delta\epsilon$ -Werte und somit eine höhere Schwellenspannung V_{th} auf. Andere bekannte mesogene Verbindungen beziehungsweise die sie enthaltenden FK-Mischungen weisen zwar ähnlich hohe $\Delta\epsilon$ -Werte und niedrige Schwellenspannungs-Werte auf, sind aber deutlich viskoser und/oder besitzen signifikant niedrigere Klärpunkte. Gegenüber den aus DE 195 25 314 A1 bekannten (Bis-Dioxanyl-)Phenyl-Derivaten wiederum zeichnen sich die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I insbesondere durch die bessere Löslichkeit in nematischen FK-Medien, auch bei tiefen Temperaturen, aus.

Die erfindungsgemäßen Flüssigkristallmischungen ermöglichen es bei Beibehaltung der nematischen Phase bis -20 °C und bevorzugt bis -30 °C, besonders bevorzugt bis -40 °C, Klärpunkte oberhalb 80°, vorzugsweise oberhalb 90°, besonders bevorzugt oberhalb 100 °C, gleichzeitig dielektrische Anisotropiewerte $\Delta\epsilon \geq 4$, vorzugsweise ≥ 6 und einen hohen Wert für den spezifischen Widerstand zu erreichen, wodurch hervorragende STN- und MKF-Anzeigen erzielt werden können. Insbesondere sind die Mischungen durch kleine Operationsspannungen gekennzeichnet. Die TN-Schwellen liegen unterhalb 1,5 V, vorzugsweise unterhalb 1,3 V.

Es versteht sich, dass durch geeignete Wahl der Komponenten der erfindungsgemäßen Mischungen auch höhere Klärpunkte (z.B. oberhalb 110°) bei höheren Schwellenspannungen oder niedrigere Klärpunkte bei niedrigeren Schwellenspannungen unter Erhalt der anderen vorteilhaften Eigenschaften realisiert werden können. Ebenso können bei entsprechend wenig erhöhten Viskositäten Mischungen mit größerem $\Delta\epsilon$ und somit geringeren Schwellen erhalten werden. Die erfindungsgemäßen MKF-Anzeigen arbeiten vorzugsweise im ersten Transmissionsminimum nach Gooch und Tarry [C.H. Gooch und H.A. Tarry, Electron. Lett. 10, 2-4, 1974; C.H. Gooch und H.A. Tarry, Appl. Phys., Vol. 8, 1575-1584, 1975], wobei hier neben besonders günstigen elektrooptischen Eigenschaften wie z.B. hohe Steilheit der Kennlinie und geringe Winkelabhängigkeit des

5 Kontrastes (DE 30 22 818 A1) bei gleicher Schwellenspannung wie in einer analogen Anzeige im zweiten Minimum eine kleinerere dielektrische Anisotropie ausreichend ist. Hierdurch lassen sich unter Verwendung der erfindungsgemäßen Mischungen im ersten Minimum deutlich höhere spezifische Widerstände verwirklichen als bei Mischungen mit Cyanverbindungen. Der Fachmann kann durch geeignete Wahl der einzelnen Komponenten und deren Gewichtsanteilen mit einfachen Routinemethoden die für eine vorgegebene Schichtdicke der MFK-Anzeige erforderliche Doppelbrechung einstellen.

10

15

20

25

30

Die Fließviskosität ν_{20} bei 20 °C ist vorzugsweise $< 60 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, besonders bevorzugt $< 50 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Der nematische Phasenbereich ist vorzugsweise mindestens 90°, insbesondere mindestens 100°. Vorzugsweise erstreckt sich dieser Bereich mindestens von -30° bis +80°. Die Rotationsviskosität γ_1 bei 20 °C ist vorzugsweise $< 200 \text{ mPa} \cdot \text{s}$, besonders bevorzugt $< 180 \text{ mPa} \cdot \text{s}$, insbesondere $< 160 \text{ mPa} \cdot \text{s}$.

Messungen des "Capacity Holding-ratio" (HR) [S. Matsumoto et al., Liquid Crystals 5, 1320 (1989); K. Niwa et al., Proc. SID Conference, San Francisco, June 1984, p. 304 (1984); G. Weber et al., Liquid Crystals 5, 1381 (1989)] haben ergeben, dass erfindungsgemäße Mischungen enthaltend Verbindungen der Formel I eine deutlich kleinere Abnahme des HR mit steigender Temperatur aufweisen als analoge Mischungen enthaltend anstelle den Verbindungen der Formel I Cyanophenylcyclohexane der



Auch die UV-Stabilität der erfindungsgemäßen Mischungen ist erheblich besser, d. h. sie zeigen eine deutlich kleinere Abnahme des HR unter UV-Belastung.

Das optimale Mengenverhältnis der Verbindungen der Formel I und der Verbindungen der Gruppen A, B und C hängt weitgehend von den gewünschten Eigenschaften, von der Wahl der Komponenten der Gruppen A, B und/oder C und von der Wahl weiterer gegebenenfalls vorhandener Komponenten ab. Geeignete Mengenverhältnisse innerhalb des oben angegebenen Bereichs können von Fall zu Fall leicht ermittelt werden.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Flüssigkristallmischungen erfolgt in an sich üblicher Weise. In der Regel wird die gewünschte Menge der in geringerer Menge verwendeten Komponenten in der den Hauptbestandteil ausmachenden Komponenten gelöst, vorzugsweise bei erhöhter Temperatur. Es ist auch möglich, Lösungen der Komponenten in einem organischen Lösungsmittel, z.B. in Aceton, Chloroform oder Methanol, zu mischen und das Lösungsmittel nach Durchmischung wieder zu entfernen, beispielsweise durch Destillation. Weiterhin ist es möglich, die Mischungen auf andere herkömmliche Arten, z. B. durch Verwendung von Vormischungen, z. B. Homologen-Mischungen oder unter Verwendung von sogenannten "Multi-Bottle"-Systemen herzustellen.

Das erfindungsgemäße Medium kann gegebenenfalls weitere dem Fachmann bekannte und in der Literatur beschriebene Additive, z.B. Stabilisatoren, chirale Dotierstoffe oder dichroitische Farbstoffe, in üblichen Konzentrationen enthalten. Die Gesamtkonzentration dieser weiteren Bestandteile liegt im Bereich von 0% bis 15%, bevorzugt im Bereich von 0,1% bis 10% und beträgt insbesondere nicht mehr als 6%, bezogen auf die Gesamtmischung. Die Konzentrationen der einzelnen dieser Verbindungen liegen im allgemeinen im Bereich von 0,1% bis 3%. Die Konzentrationen dieser Additive und ähnlicher Bestandteile der Mischung werden bei der Angabe der Konzentrationsbereiche der übrigen Mischungsbestandteile nicht berücksichtigt.

Gegenstand der Erfindung sind auch elektrooptische Anzeigen (insbesondere STN- oder MFK-Anzeigen mit zwei planparallelen Trägerplatten, die mit einer Umrandung eine Zelle bilden, integrierten nicht-linearen Elementen zur Schaltung einzelner Bildpunkte auf den Trägerplatten und einer in der Zelle befindlichen nematischen Flüssigkristallmischung mit positiver dielektrischer Anisotropie und hohem spezifischem Widerstand), die derartige Medien enthalten sowie die Verwendung dieser Medien für elektrooptische Zwecke.

10 Der Aufbau der erfindungsgemäßen MFK-Anzeige aus Polarisatoren, Elektrodengrundplatten und Elektroden mit Oberflächenbehandlung entspricht der für derartige Anzeigen üblichen Bauweise. Dabei ist der Begriff der üblichen Bauweise hier weit gefasst und umfasst auch alle Abwandlungen und Modifikationen der MFK-Anzeige, insbesondere auch Matrix-Anzeigeelemente auf Basis poly-Si TFT oder MIM.

15 Ein wesentlicher Unterschied der erfindungsgemäßen Anzeigen zu den bisher üblichen auf der Basis der verdrillten nematischen Zelle besteht jedoch in der Wahl der Flüssigkristallparameter der Flüssigkristallschicht.

20 Im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung bedeutet der Ausdruck "Alkyl" - sofern er nicht an anderer Stelle dieser Beschreibung oder in den Ansprüchen abweichend definiert ist - einen geradkettigen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 15 (d.h. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 oder 15) Kohlenstoffatomen. Sofern es sich bei diesem Alkylrest um einen gesättigten Rest handelt, wird er auch als "Alkanyl" bezeichnet. In einem Alkylrest können auch eine oder mehrere CH₂-Gruppen derart durch -O- ("Oxaalkyl", "Alkoxy"), -CH=CH- ("Alkenyl"), -C≡C- ("Alkinyl"), -CO-, -CO-O- oder -O-CO- ersetzt sein, dass Sauerstoffatome nicht direkt miteinander verknüpft sind. Vorzugsweise ist Alkyl ein geradkettiger Rest mit 1, 2, 3, 4, 5, 6 oder 7 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl. Gruppen mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen sind im allgemeinen bevorzugt.

25

30

35

Der Alkylrest kann auch einfach oder mehrfach mit Halogen, insbesondere Fluor, substituiert sein. Besonders bevorzugt sind dabei CF_3 und CHF_2 .

5 Unter Alkoxy ist ein O-Alkyl-Rest zu verstehen, in dem das Sauerstoffatom direkt mit der durch den Alkoxyrest substituierten Gruppe oder dem substituierten Ring verbunden ist und Alkyl wie oben definiert und vorzugsweise unverzweigt ist. Bevorzugte Alkoxyreste sind Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Butoxy, Pentoxy, Hexoxy, Heptoxy und Octoxy. Besonders bevorzugt ist Alkoxy $-\text{OCH}_3$, $-\text{OC}_2\text{H}_5$, $-\text{O}-\text{n-C}_3\text{H}_7$, $-\text{O}-\text{n-C}_4\text{H}_9$ und $-\text{O}-\text{n-C}_5\text{H}_{11}$. Der Alkoxyrest kann auch einfach oder mehrfach mit Halogen, insbesondere Fluor, substituiert sein. Besonders bevorzugte fluorierte Alkoxyreste sind OCF_3 und OCHF_2 .

10

15 Der Ausdruck "Alkenyl" bedeutet - sofern er nicht an anderer Stelle dieser Beschreibung oder in den Ansprüchen abweichend definiert ist - einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit wenigstens einer $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung und umfaßt im Zusammenhang der vorliegenden Erfindung geradkettige und verzweigte Alkenylgruppen mit 2 bis 15 (d.h. 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 oder 15) Kohlenstoffatomen, insbesondere die geradkettigen Gruppen. Der Ausdruck "Alkenyl" umfaßt auch solche Reste mit 2 oder mehr $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindungen. Bevorzugte Alkenylgruppen sind $\text{C}_2\text{-C}_7\text{-1E-Alkenyl}$, $\text{C}_4\text{-C}_7\text{-3E-Alkenyl}$, $\text{C}_5\text{-C}_7\text{-4-Alkenyl}$, $\text{C}_6\text{-C}_7\text{-5-Alkenyl}$, und $\text{C}_7\text{-6-Alkenyl}$, insbesondere $\text{C}_2\text{-C}_7\text{-1E-Alkenyl}$, $\text{C}_4\text{-C}_7\text{-3E-Alkenyl}$ und $\text{C}_5\text{-C}_7\text{-4-Alkenyl}$. Beispiele bevorzugter Alkenylgruppen sind Vinyl, 1E-Propenyl, 1E-Butenyl, 1E-Pentenyl, 1E-Hexenyl, 1E-Heptenyl, 3-Butenyl, 3E-Pentenyl, 3E-Hexenyl, 3E-Heptenyl, 4-Pentenyl, 4Z-Hexenyl, 4E-Hexenyl, 4Z-Heptenyl, 5-Hexenyl, 6-Heptenyl und dergleichen. Gruppen mit bis zu 5 Kohlenstoffatomen sind im allgemeinen bevorzugt. Der Alkenylrest kann auch einfach oder mehrfach mit Halogen, insbesondere Fluor, substituiert sein. Besonders bevorzugte fluorierte Alkenylreste sind $\text{CH}=\text{CHF}$, $\text{CF}=\text{CHF}$ und $\text{CF}=\text{CF}_2$.

20

25

30

Unter einem "Alkenyloxy"-Rest ist ein O-Alkenyl-Rest zu verstehen, in dem das Sauerstoffatom direkt mit der durch den Alkenyloxyrest substituierten Gruppe oder dem substituierten Ring verbunden ist und Alkenyl wie oben definiert und vorzugsweise unverzweigt ist. Der Alkenyloxyrest kann auch einfach oder mehrfach mit Halogen, insbesondere Fluor, substituiert sein. Besonders bevorzugte fluorierte Alkenyloxyreste sind $OCH=CHF$, $OCF=CHF$ und $OCF=CF_2$.

Da in einem Alkylrest erfindungsgemäß eine oder mehrere CH_2 -Gruppen durch -O- ersetzt sein können, umfaßt der Ausdruck "Alkyl" auch "Oxaalkyl"-Reste. Im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung bedeutet der Ausdruck "Oxaalkyl" Alkylreste, in denen wenigstens eine nicht-terminale CH_2 -Gruppe durch -O- derart ersetzt ist, dass keine benachbarten Sauerstoffatome vorliegen. Vorzugsweise umfaßt Oxaalkyl geradkettige Reste der Formel $-C_aH_{2a+1}-O-(CH_2)_b-$, wobei a und b jeweils unabhängig voneinander 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 bedeuten unter der Maßgabe, dass $a+b \leq 14$. Besonders bevorzugt ist a eine ganze Zahl von 1 bis 6 und b 1 oder 2.

Falls in einem Alkylrest bzw. Alkenylrest eine oder mehrere CH_2 -Gruppen durch $-C=C-$ ersetzt sind, liegt ein Alkinylrest bzw. Alkeninylrest vor. Auch die Ersetzung von einer oder mehreren CH_2 -Gruppen durch -CO- ("Carbonyl"), -CO-O- ("Acyloxy") oder -O-CO- ("Oxycarbonyl") ist möglich. Der entsprechende Rest kann geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig und hat 2 bis 6 Kohlenstoffatome. Er bedeutet demnach besonders bevorzugt Acetyloxy, Propionyloxy, Butyryloxy, Pentanoyloxy, Hexanoyloxy, Acetyloxymethyl, Propionyloxymethyl, Butyryloxymethyl, Pentanoyloxymethyl, 2-Acetyloxyethyl, 2-Propionyloxyethyl, 2-Butyryloxyethyl, 3-Acetyloxypropyl, 3-Propionyloxypropyl, 4-Acetyloxybutyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Propoxycarbonyl, Butoxycarbonyl, Pentoxy carbonyl, Methoxycarbonylmethyl, Ethoxycarbonylmethyl, Propoxycarbonylmethyl, Butoxycarbonylmethyl, 2-(Methoxycarbonyl)ethyl, 2-(Ethoxycarbonyl)ethyl, 2-(Propoxycarbonyl)ethyl, 3-(Methoxycarbonyl)propyl, 3-(Ethoxycarbonyl)propyl und 4-(Methoxycarbonyl)butyl.

5 Falls in einem Alkylrest eine CH_2 -Gruppe durch unsubstituiertes oder substituiertes $-\text{CH}=\text{CH}-$ und eine benachbarte CH_2 -Gruppe durch CO oder $-\text{CO}-\text{O}$ oder $-\text{O}-\text{CO}-$ ersetzt ist, so kann dieser Rest geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig und hat 4 bis 13 Kohlenstoffatome. Er bedeutet demnach besonders bevorzugt Acryloyloxy-methyl, 2-Acryloyloxyethyl, 3-Acryloyloxypropyl, 4-Acryloyloxybutyl, 5-Acryloyloxypentyl, 6-Acryloyloxyhexyl, 7-Acryloyloxyheptyl, 8-Acryloyloxyoctyl, 9-Acryloyloxyoxynonyl, 10-Acryloyloxydecyl, Methacryloyloxymethyl, 2-Methacryloyloxyethyl, 3-Methacryloyloxypropyl, 4-Methacryloyloxybutyl, 5-Methacryloyloxypentyl, 6-Methacryloyloxyhexyl, 7-Methacryloyloxyheptyl, 8-Methacryloyloxyoctyl und 9-Methacryloyloxyoxynonyl.

10

15 Der Ausdruck "Fluoralkyl" umfasst vorzugsweise geradkettige Alkylgruppen mit endständigem Fluor, d.h. Fluormethyl, 2-Fluorethyl, 3-Fluorpropyl, 4-Fluor-butyl, 5-Fluorpentyl, 6-Fluorhexyl und 7-Fluorheptyl. Andere Positionen des Fluors und Mehrfachsubstitution sind jedoch nicht ausgeschlossen. Besonders bevorzugt steht Fluoralkyl für CF_3 . Der Ausdruck "Fluoralkoxy" steht entsprechend für einen O-Fluoralkylrest. Besonders bevorzugt steht Fluoralkoxy für OCF_3 und OCHF_2 .

20

25 Der Ausdruck "Fluoralkenyl" bezeichnet, vorzugsweise unverzweigte, Alkenylreste mit Fluor-Substituenten, z.B. $\text{CH}=\text{CHF}$, $\text{CF}=\text{CHF}$ und $\text{CF}=\text{CF}_2$. Der Ausdruck "Fluoralkenyloxy" steht entsprechend für einen O-Fluoralkenyrest.

30 Der Ausdruck "Halogen" steht für Fluor, Chlor, Brom oder Iod, während unter einem "halogenierten" Rest ein Rest zu verstehen ist, der einfach oder mehrfach mit Fluor, Chlor, Brom und/oder Iod, insbesondere mit Fluor, substituiert ist.

35 C bedeutet eine kristalline, S eine smektische, S_C eine smektische C, S_B eine smektische B, S_A eine smektische A, N eine nematische und I die isotrope Phase.

5 V_{10} bezeichnet die Spannung für 10 % Transmission (Blickrichtung senkrecht zur Plattenoberfläche). t_{on} bezeichnet die Einschaltzeit und t_{off} die Ausschaltzeit bei einer Betriebsspannung entsprechend dem 2fachen Wert von V_{10} . Δn bezeichnet die optische Anisotropie und n_0 den Brechungsindex. $\Delta \epsilon$ bezeichnet die dielektrische Anisotropie ($\Delta \epsilon = \epsilon_{||} - \epsilon_{\perp}$, wobei $\epsilon_{||}$ die Dielektrizitätskonstante parallel zu den Moleküllängsachsen und ϵ_{\perp} die Dielektrizitätskonstante senkrecht dazu bedeutet). Die elektro-optischen Daten wurden in einer TN-Zelle im 1. Minimum (d.h. bei einem $d \cdot \Delta n$ -Wert von 0,5) bei 20 °C gemessen, sofern nicht ausdrücklich etwas anderes angegeben wird. Die optischen Daten wurden bei 20 °C gemessen, sofern nicht ausdrücklich etwas anderes angegeben wird. γ_1 bezeichnet die Rotationsviskosität in mPa·s bei 20 °C.

10

15 Zur experimentellen Bestimmung der physikalischen Parameter wurde gemäß "Licristal, Physical Properties Of Liquid Crystals, Description of the measurement methods", Hrsg. W. Becker, Merck KGaA, Darmstadt, überarbeitete Ausgabe, 1998, verfahren, wobei die Eigenschaften von Einzelverbindungen zum Teil nach Messung einer definierten Menge der Verbindung (zumeist 5 oder 10 Gew.-%) in einer definierten Host-Mischung mit bekannten Eigenschaften und anschließende Extrapolation ermittelt wurden.

20

25 In der vorliegenden Anmeldung und in den folgenden Beispielen sind die Strukturen der Flüssigkristallverbindungen durch Acronyme angegeben, wobei die Transformation in chemische Formeln gemäß folgender Tabellen A und B erfolgt. Alle Reste C_nH_{2n+1} und C_mH_{2m+1} sind geradkettige Alkylreste mit n bzw. m C-Atomen. n und m bedeuten jeweils unabhängig voneinander 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 oder 15. Die Codierung gemäß Tabelle B versteht sich von selbst. In Tabelle A ist nur das Acronym für den Grundkörper angegeben. Im Einzelfall folgt getrennt vom Acronym für den Grundkörper mit einem Strich ein Code für die Substituenten R₁, R₂, L₁ und L₂:

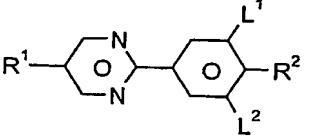
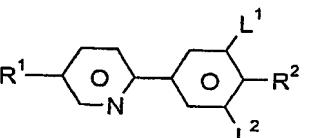
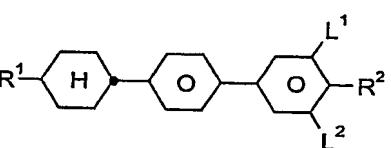
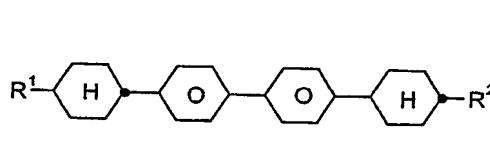
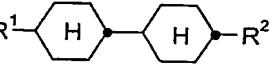
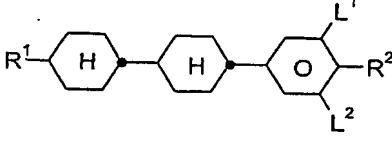
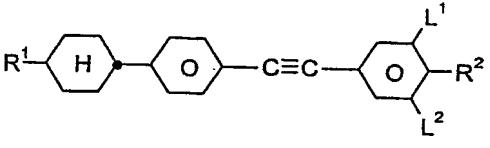
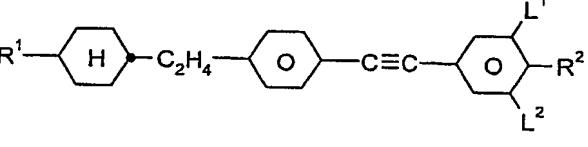
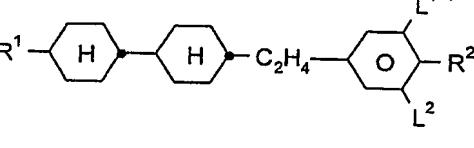
30

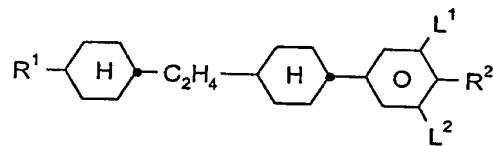
	Code für R1, R2, L1, L2	R1	R2	L1	L2
5	nm	C_nH_{2n+1}	C_mH_{2m+1}	H	H
	nOm	C_nH_{2n+1}	OC_mH_{2m+1}	H	H
	nO.m	OC_nH_{2n+1}	C_mH_{2m+1}	H	H
	n	C_nH_{2n+1}	CN	H	H
	nN.F	C_nH_{2n+1}	CN	H	F
10	nF	C_nH_{2n+1}	F	H	H
	nOF	OC_nH_{2n+1}	F	H	H
	nCl	C_nH_{2n+1}	Cl	H	H
	nF.F	C_nH_{2n+1}	F	H	F
	nF.F.F	C_nH_{2n+1}	F	F	F
15	nCF ₃	C_nH_{2n+1}	CF ₃	H	H
	nOCF ₃	C_nH_{2n+1}	OCF ₃	H	H
	nOCF ₂	C_nH_{2n+1}	OCHF ₂	H	H
	nS	C_nH_{2n+1}	NCS	H	H
	rVsN	$C_rH_{2r+1}-CH=CH-C_sH_{2s-}$	CN	H	H
20	rEsN	$C_rH_{2r+1}-O-C_2H_{2s-}$	CN	H	H
	nAm	C_nH_{2n+1}	COOC _m H _{2m+1}	H	H
	nOCCF ₂ .F.F	C_nH_{2n+1}	OCH ₂ CF ₂ H	F	F

25

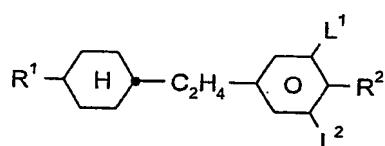
Bevorzugte Mischungskomponenten finden sich in den Tabellen A und B.

Tabelle A:

5		
	PYP	PYRP
10		
	BCH	CBC
15		
	CCH	CCP
20		
	CPTP	
25		
	CEPTP	
30		
35	ECCP	

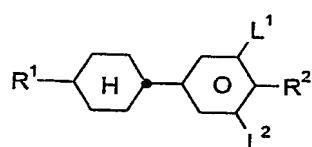


5 CECP

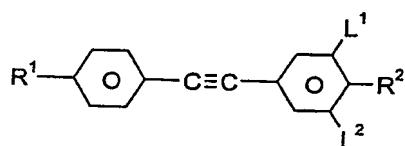


10

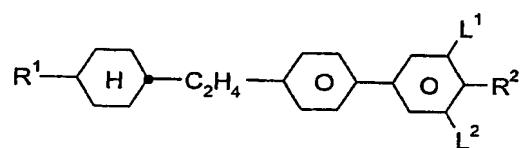
EPCH



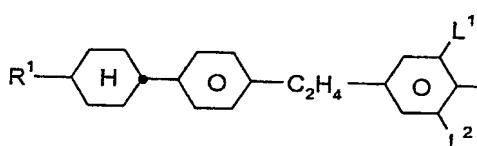
PCH



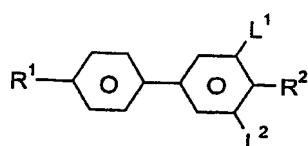
PTP



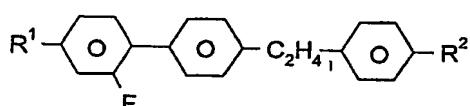
BECH



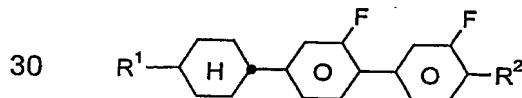
EBCH



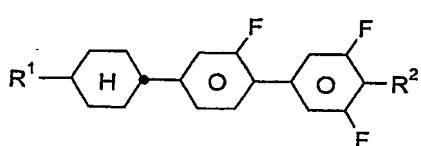
B



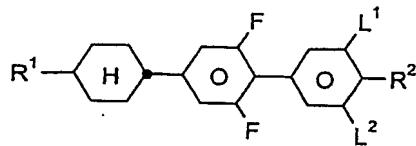
FET-nF



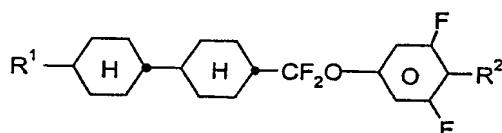
CGG



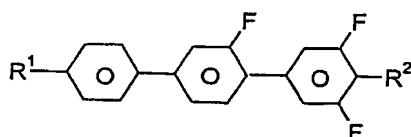
CGU



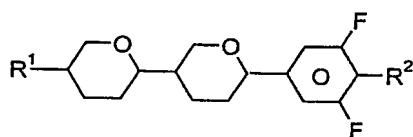
5

CUP

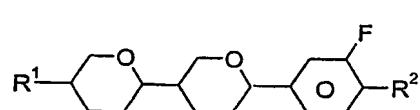
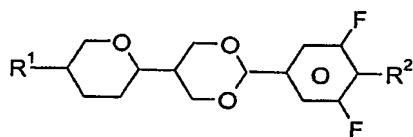
10

CCQU

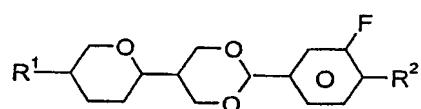
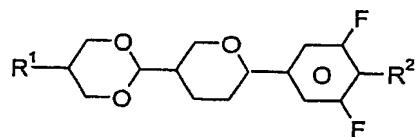
15

PGU

20

AAU**AAG**

25

ADU**ADG**

30

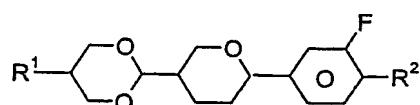
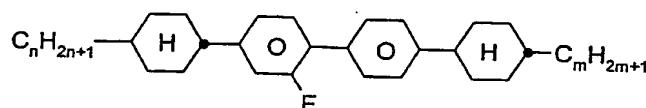
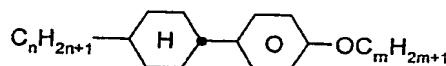
DAU**DAG**

Tabelle B:

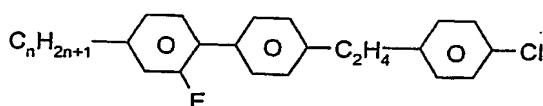
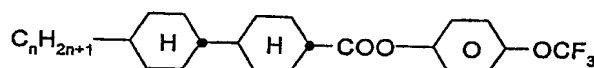
5

**CBC-nmF**

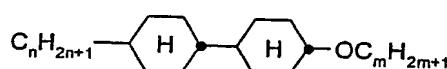
10

**PCH-nOm**

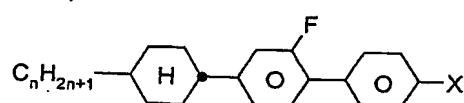
15

**FET-nCl****CP-nOCF3**

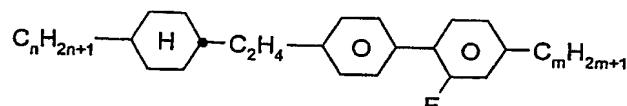
20

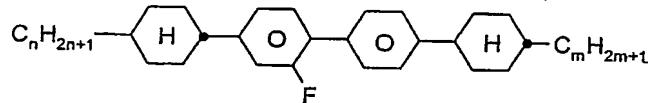
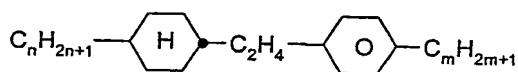
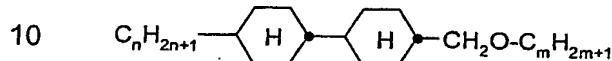
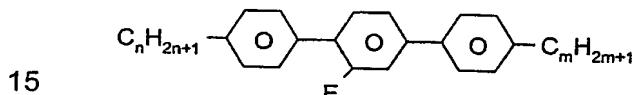
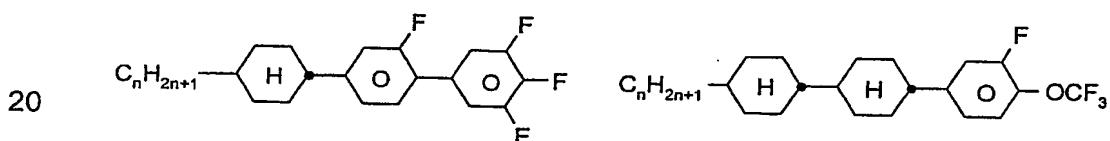
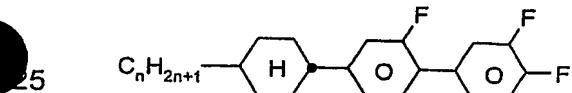
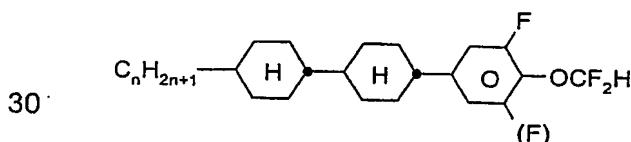
**CCH-nOm**

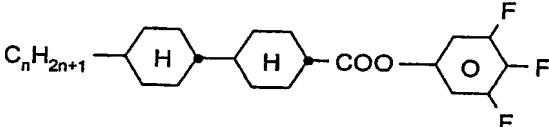
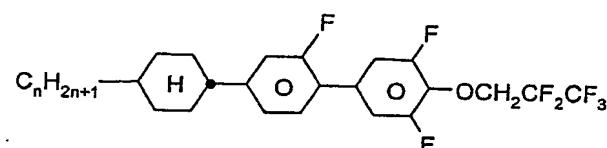
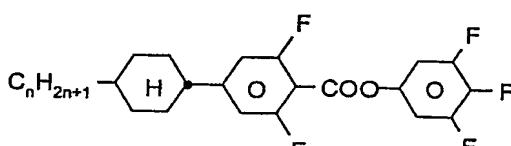
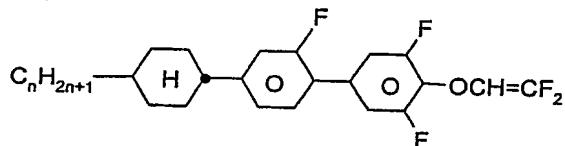
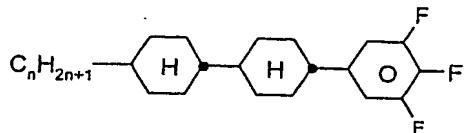
25

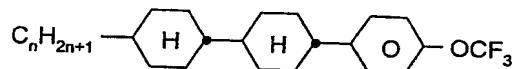
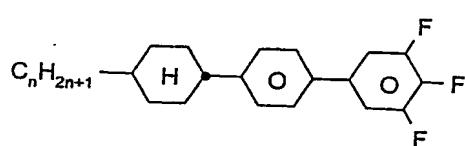
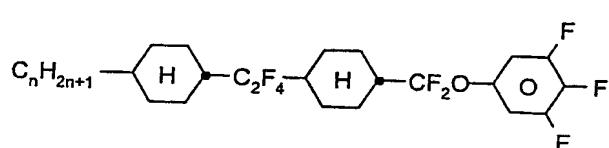
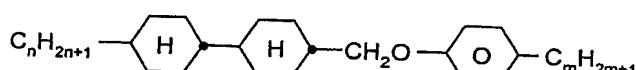
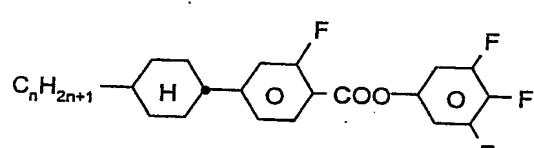
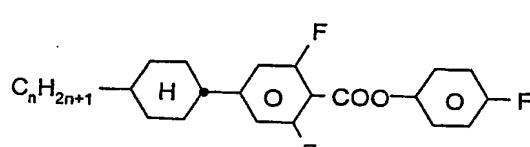
**BCH-n.Fm**

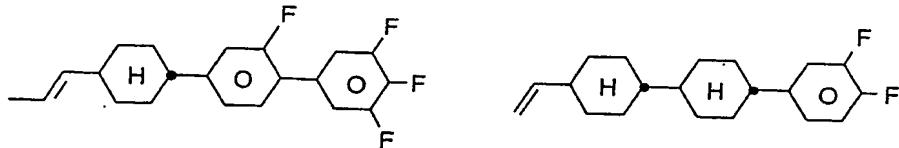
30

**Inm**

**CBC-nmF****ECCP-nm****CCH-n1EM****T-nFm****CGU-n-F****CCP-nOCF₃.F****CGG-n-F****CCP-nOCF₂.F(.F)**

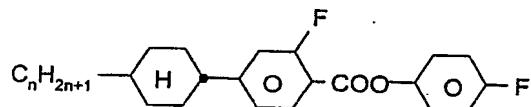


**CCP-nOCF₃****BCH-nF.F.F****CWCQU-n-F****CCOC-n-m****CGZU-n-F****CUZP-n-F**

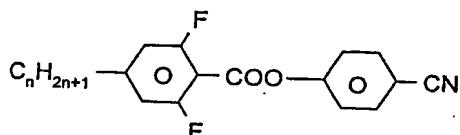


5 CGU-1V-F

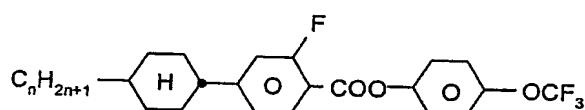
CCG-V-F



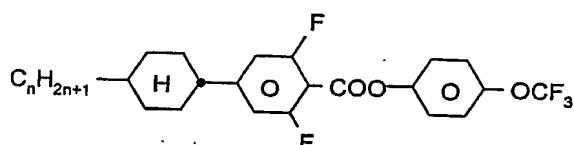
10 CGZP-n-F



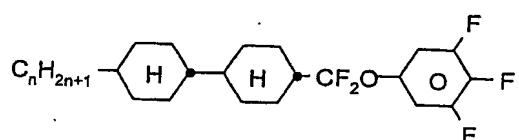
15 UZP-n-N



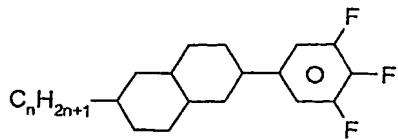
20 CGZP-n-OT



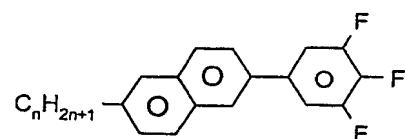
25 CUZP-n-OT



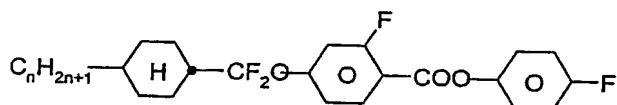
30 CCQU-n-F



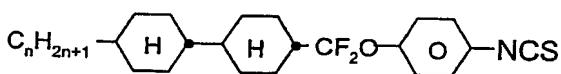
5 Dec-U-n-F



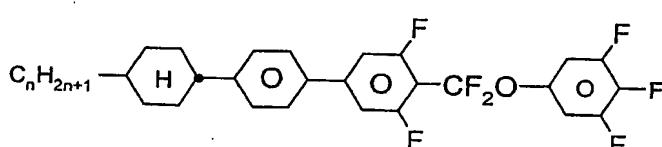
Nap-U-n-F



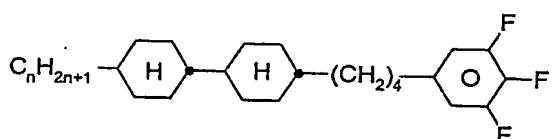
10 CQGZP-n-F



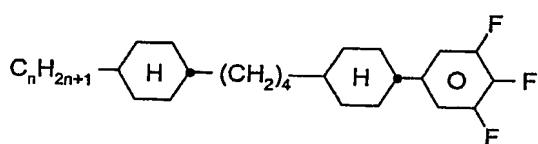
15 CCQP-n-S



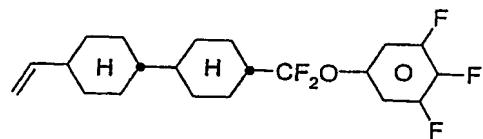
20 CPUQU-n-F



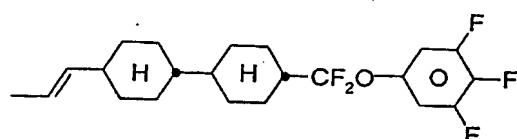
25 CCEEU-n-F



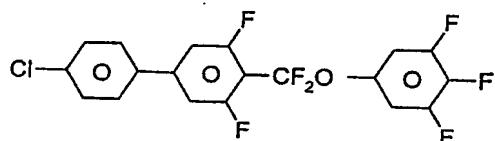
30 CEECU-n-F



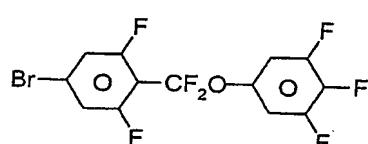
5



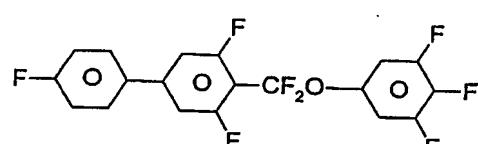
10



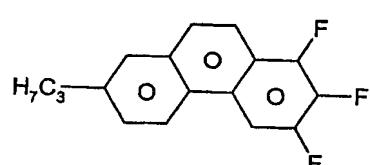
15



20



25



35

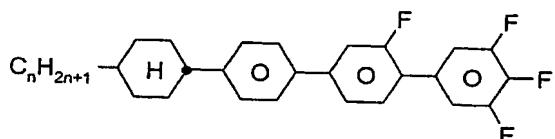
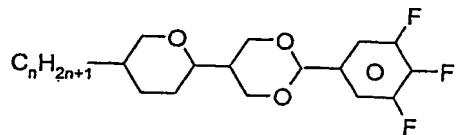
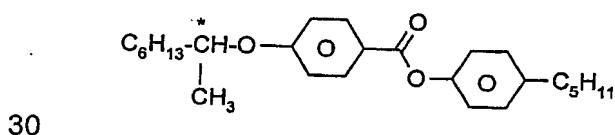
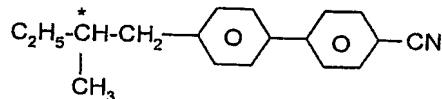
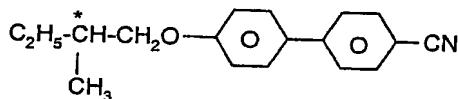
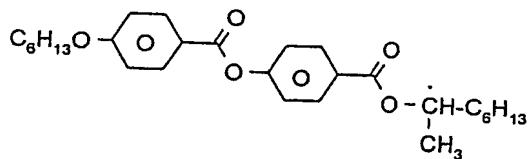
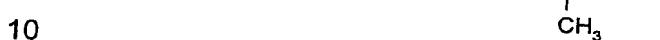
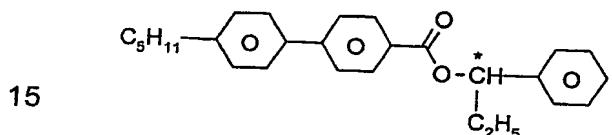
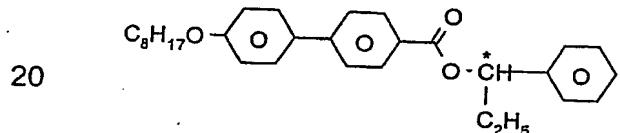
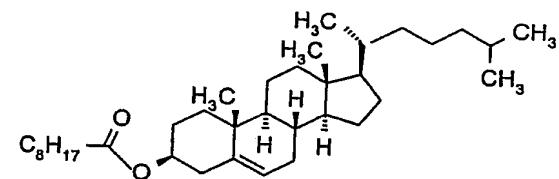
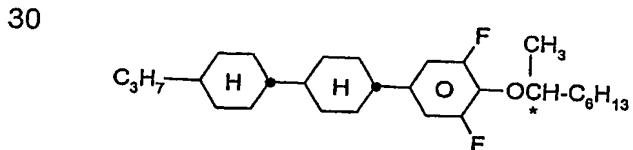


Tabelle C:

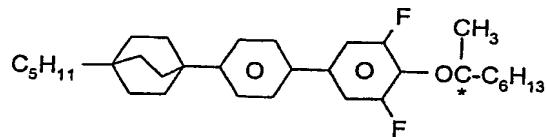
15 In der Tabelle C werden mögliche Dotierstoffe angegeben, die in der Regel den erfindungsgemäßen Mischungen zugesetzt werden.



- 40 -

**R/S-811****CM 44****CM 45****CM 47****CN****R/S-2011**

35

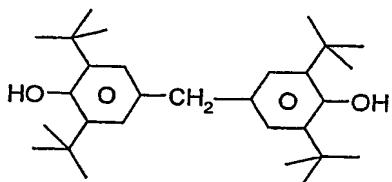
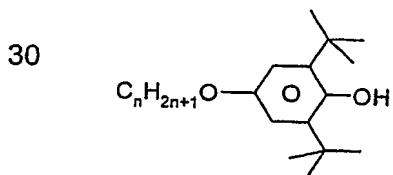
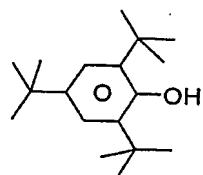
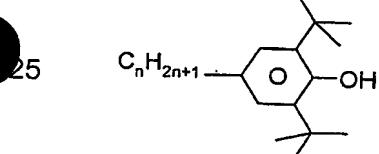
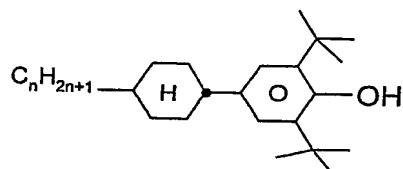
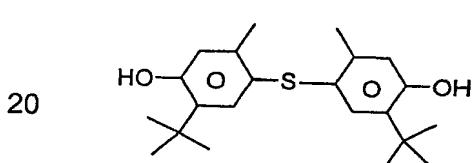
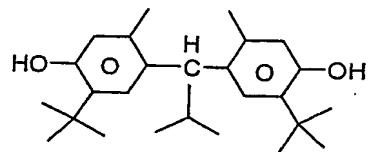
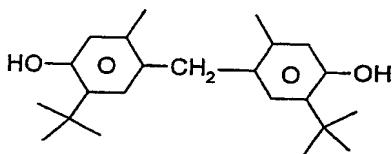


5

R/S-4011

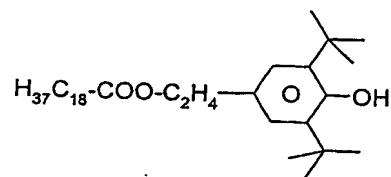
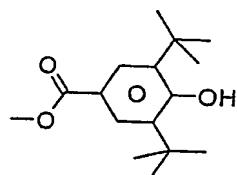
Tabelle D

10 Stabilisatoren, die beispielsweise den erfindungsgemäßen Mischungen zugesetzt werden können, werden nachfolgend genannt.

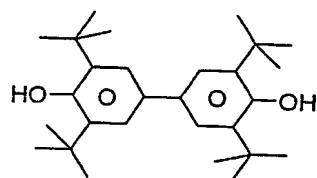


35

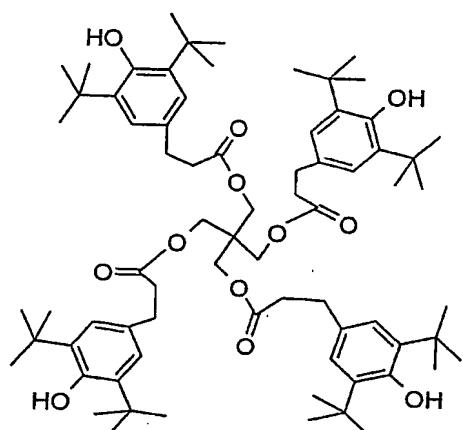
5



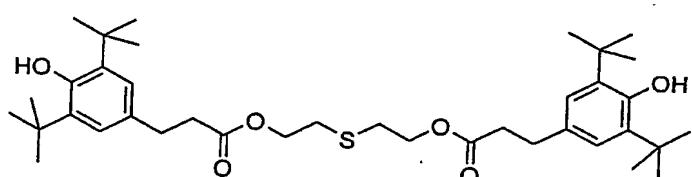
10



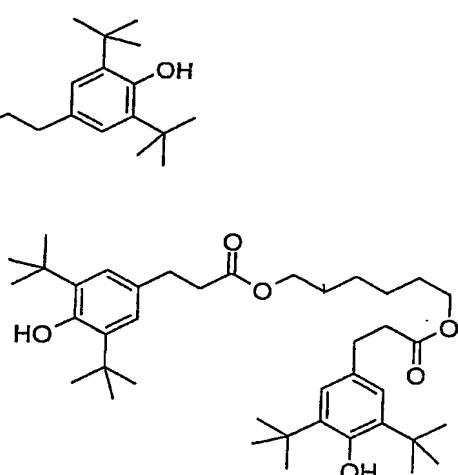
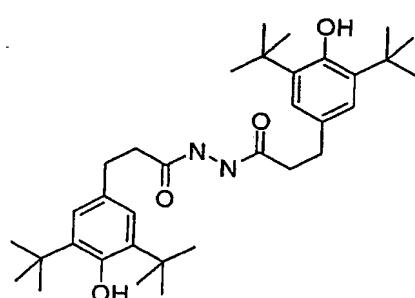
15



20

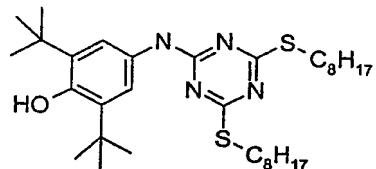


30

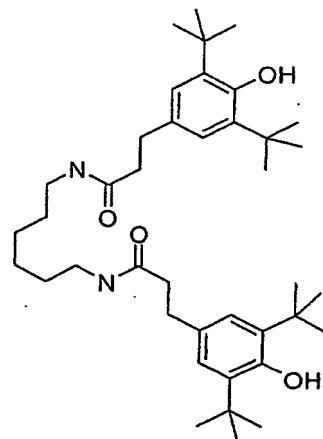


35

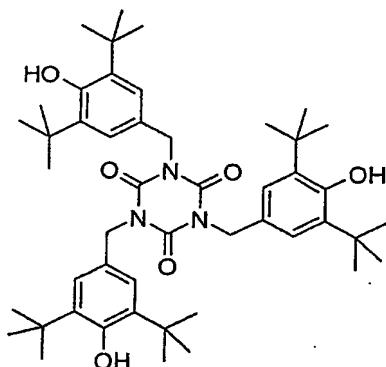
5



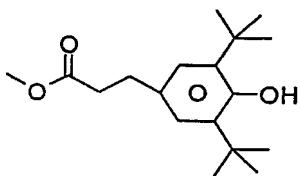
10



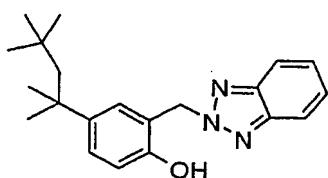
20



25

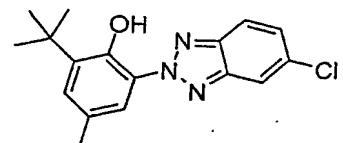
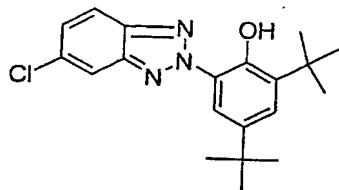


30

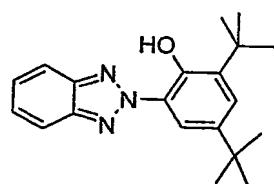
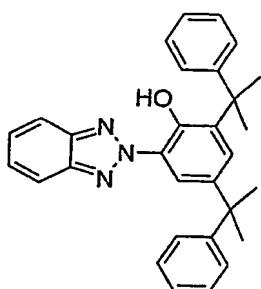


35

5

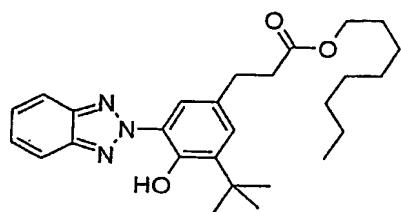
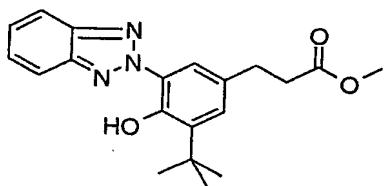


10



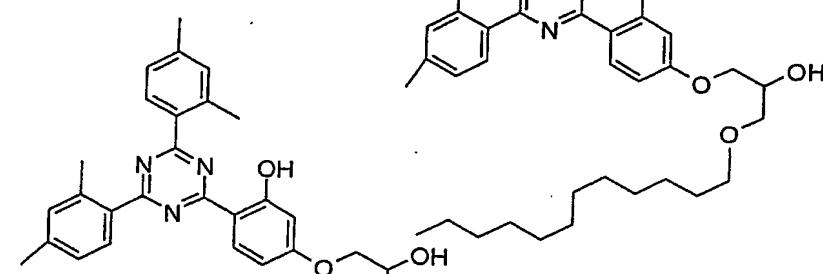
15

20



25

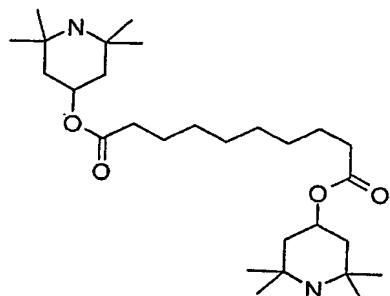
30



35



5



10

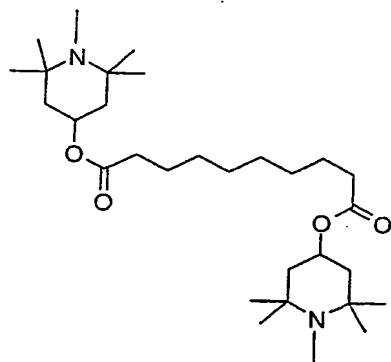
15

20

25

30

35



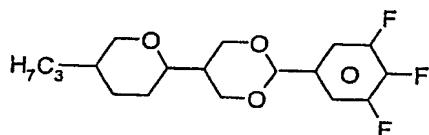
Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie zu begrenzen. Vor- und nachstehend bedeuten Prozentangaben Gewichtsprozent. Alle Temperaturen sind in Grad Celsius angegeben. Fp. bedeutet Schmelzpunkt, Kp. Klärpunkt. Ferner bedeuten K = kristalliner Zustand, N = nematische Phase, S = smektische Phase und I = isotrope Phase. Die Angaben zwischen diesen Symbolen stellen die Übergangstemperaturen in °C dar. Δn bedeutet optische Anisotropie (589 nm, 20 °C), $\Delta \epsilon$ die dielektrische Anisotropie 1kHz, 20 °C), die Fließviskosität ν_{20} (mm²/sec) wurde bei 20 °C bestimmt. Die Rotationsviskosität γ_1 (mPa·s) wurde ebenfalls bei 20 °C bestimmt.

"Übliche Aufarbeitung" bedeutet: Man gibt zur Reaktionsmischung gegebenenfalls Wasser hinzu, extrahiert mit Dichlormethan, Diethylether, Methyl-tert.Butylether oder Toluol, trennt ab, trocknet die organische Phase, dampft ein und reinigt das Produkt durch Destillation unter reduziertem Druck oder Kristallisation und/oder Chromatographie. Folgende Abkürzungen werden in den Beispielen sowie in den Synthese- und Reaktionsschemata verwendet:

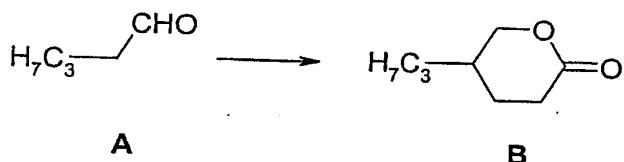
20	n-BuLi	1,6 molare Lösung von n-Butyllithium in n-Hexan
	DMAP	4-(Dimethylamino)-pyridin
	THF	Tetrahydrofuran
	DCC	N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid
	LDA	Lithiumdimethylamid
25	Me	Methyl
	Et	Ethyl
	iPr	2-Propyl
	Ac	Acetyl
	TsOH	Toluolsulfonsäure
30	Pd-C	Palladium auf Kohle
	RT	Raumtemperatur

Beispiel 1

5



10



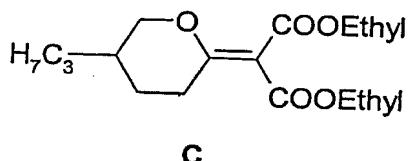
15

Die Herstellung von **B** erfolgt analog zu Lit. a) R. Baker, A. L. Boyes, C. J. Swain, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **1990**, 1415-1421; b) H. Hagiwara, T. Okabe, H. Ono, V. P. Kamat, T. Hoshi, T. Suzuki, M. Ando, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **2002**, 895-900.

20

Schritt 1.2

25



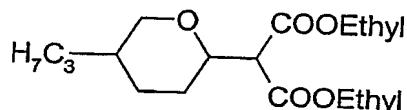
30

Eine Lösung von 271 mmol $(\text{EthylO})_2\text{OPCH}(\text{COOethyl})_2$ in 800 ml THF wird bei 0 °C portionsweise mit 271 mmol NaH versetzt. Nach Ende der Gasentwicklung werden 271 mmol **B** hinzugegeben. Man röhrt 18 h bei 35 °C. Die Mischung wird wäßrig aufgearbeitet und das Rohprodukt durch Vakuumdestillation gereinigt. Farbloses Öl.

35

Schritt 1.3

5

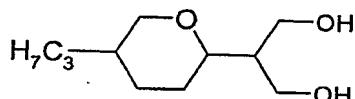


D

10

180 mmol C werden in 500 ml THF gelöst und in Gegenwart von 3 g 5% Pd-C bis zum Ende der Wasserstoffaufnahme hydriert. Man filtriert und engt ein. Das Rohprodukt wird ohne weitere Reinigung in der Folgestufe eingesetzt.

15



E

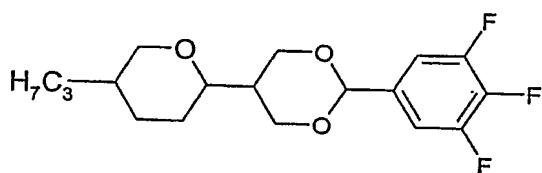
20

180 mmol D werden in 300 ml THF gelöst und bei Raumtemperatur zu einer Suspension von 200 ml LiAlH₄ in 300 ml THF getropft. Man erhitzt 2 h zum Sieden und arbeitet dann wie üblich auf. Das Produkt wird zweimal bei -20 °C umkristallisiert.

25

Schritt 1.5

30



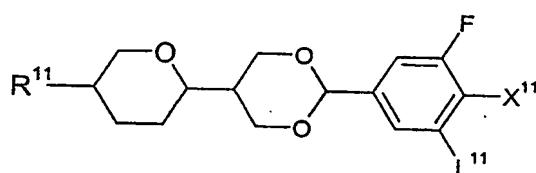
F

35

5 Eine Mischung von 50 mmol E, 50 mmol 3,4,5-Trifluorobenzaldehyd, 5 mmol Toluolsulfonsäure und 300 mmol Toluol wird bis zum Ende der Wasserabspaltung am Wasserabscheider zum Rückfluß erhitzt. Man arbeitet wäßrig auf und reinigt das Produkt durch Chromatographie und nachfolgende Kristallisation aus Heptan auf.

Analog zu F (ADU-3-F; Beispiel 1) werden die folgenden Verbindungen der Formel

10



15

hergestellt:

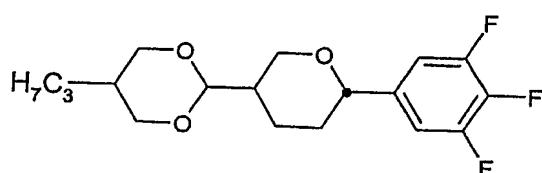
	Beispiel	R¹¹	X¹¹	L¹¹
20	2	H	F	H
	3	CH ₃	F	H
	4	C ₂ H ₅	F	H
	5	n-C ₃ H ₇	F	H
	6	n-C ₄ H ₉	F	H
	7	n-C ₅ H ₁₁	F	H
	8	n-C ₆ H ₁₃	F	H
	9	CH ₂ =CH	F	H
	10	H	F	F
	11	CH ₃	F	F
	12	C ₂ H ₅	F	F
30	13	n-C ₄ H ₉	F	F
	14	n-C ₅ H ₁₁	F	F
	15	n-C ₆ H ₁₃	F	F
	16	CH ₂ =CH	F	F
	17	H	Cl	H
35	18	CH ₃	Cl	H
	19	C ₂ H ₅	Cl	H
	20	n-C ₃ H ₇	Cl	H

	Beispiel	R ¹¹	X ¹¹	L ¹¹
5	21	n-C ₄ H ₉	Cl	H
	22	n-C ₅ H ₁₁	Cl	H
	23	n-C ₆ H ₁₃	Cl	H
	24	CH ₂ =CH	Cl	H
	25	H	Cl	F
	26	CH ₃	Cl	F
	27	C ₂ H ₅	Cl	F
10	28	n-C ₃ H ₇	Cl	F
	29	n-C ₄ H ₉	Cl	F
	30	n-C ₅ H ₁₁	Cl	F
	31	n-C ₆ H ₁₃	Cl	F
	32	CH ₂ =CH	Cl	F
	33	H	CF ₃	H
	34	CH ₃	CF ₃	H
15	35	C ₂ H ₅	CF ₃	H
	36	n-C ₃ H ₇	CF ₃	H
	37	n-C ₄ H ₉	CF ₃	H
	38	n-C ₅ H ₁₁	CF ₃	H
	39	n-C ₆ H ₁₃	CF ₃	H
	40	CH ₂ =CH	CF ₃	H
	41	H	CF ₃	F
20	42	CH ₃	CF ₃	F
	43	C ₂ H ₅	CF ₃	F
	44	n-C ₃ H ₇	CF ₃	F
	45	n-C ₄ H ₉	CF ₃	F
	46	n-C ₅ H ₁₁	CF ₃	F
	47	n-C ₆ H ₁₃	CF ₃	F
	48	CH ₂ =CH	CF ₃	F
25	49	H	OCF ₃	H
	50	CH ₃	OCF ₃	H
	51	C ₂ H ₅	OCF ₃	H
	52	n-C ₃ H ₇	OCF ₃	H
	53	n-C ₄ H ₉	OCF ₃	H
	54	n-C ₅ H ₁₁	OCF ₃	H
	55	n-C ₆ H ₁₃	OCF ₃	H

	Beispiel	R ¹¹	X ¹¹	L ¹¹
5	56	CH ₂ =CH	OCF ₃	H
	57	H	OCF ₃	F
	58	CH ₃	OCF ₃	F
	59	C ₂ H ₅	OCF ₃	F
	60	n-C ₃ H ₇	OCF ₃	F
	61	n-C ₄ H ₉	OCF ₃	F
	62	n-C ₅ H ₁₁	OCF ₃	F
10	63	n-C ₆ H ₁₃	OCF ₃	F
	64	CH ₂ =CH	OCF ₃	F
	65	H	OCHF ₂	H
	66	CH ₃	OCHF ₂	H
	67	C ₂ H ₅	OCHF ₂	H
	68	n-C ₃ H ₇	OCHF ₂	H
	69	n-C ₄ H ₉	OCHF ₂	H
15	70	n-C ₅ H ₁₁	OCHF ₂	H
	71	n-C ₆ H ₁₃	OCHF ₂	H
	72	CH ₂ =CH	OCHF ₂	H
	73	H	OCHF ₂	F
	74	CH ₃	OCHF ₂	F
	75	C ₂ H ₅	OCHF ₂	F
	76	n-C ₃ H ₇	OCHF ₂	F
20	77	n-C ₄ H ₉	OCHF ₂	F
	78	n-C ₅ H ₁₁	OCHF ₂	F
	79	n-C ₆ H ₁₃	OCHF ₂	F
	80	CH ₂ =CH	OCHF ₂	F
25				

Beispiel 81

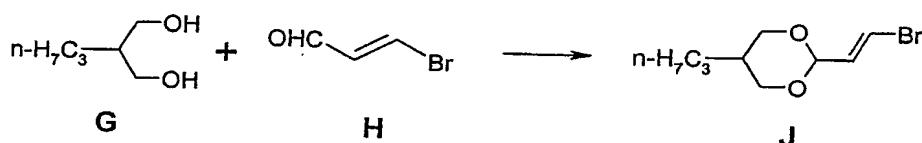
30



35

Schritt 81.1

5



10

0,3 mol 3-Bromacrolein **H** werden mit 0,1 mol Propylpropandiol **G** in 250 ml Toluol mit 2 g p-Toluolsulfonsäure 3 h am Wasserabscheider erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit 50 ml 0,1N wäßriger Natronlauge versetzt, und nach Extraktion der p-Toluolsulfonsäure wird die organische Phase nach dem Trocknen und Eindampfen mit Toluol über Kieselgel filtriert. Ausbeute an **J**: 69 %.

15

Schritt 81.2

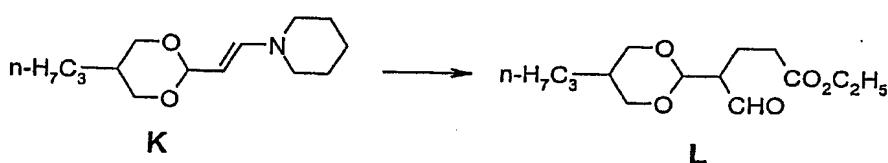
20

25

69 mmol des Bromvinyldioxans **J** werden mit 72,5 mmol Piperidin, 103,5 mmol Natrium-tert.-butylat und 0,35 mmol $[\text{PdBr}(\text{P-tert.-butyl})_3]_2$ in 70 ml THF eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Darauf wird mit 10 g basischem Aluminiumoxid etwa 5 Minuten gerührt und filtriert. Der Rückstand (14,8 g) des gebildeten Enamins **K** wird direkt weiterverarbeitet. Die Darstellung des Enamins erfolgt in Analogie zu der bekannten Methode von J.D. Stambuli et al., Angewandte Chemie 114 (2002) 4940.

30

35



62 mmol des Enamins K werden in 50 ml Acetonitril mit 77,5 mmol Acrylsäureethylester in 16 ml Acetonitril unter Stickstoffatmosphäre bei 5 °C versetzt, 5 h bei dieser Temperatur gerührt und anschließend zum Sieden erhitzt. Nach 36 Stunden Rückfluß wird die Reaktionsmischung bei 50 °C mit 60 mmol Essigsäure in 24 ml Wasser versetzt und 3 h bei dieser Temperatur gehalten. Ausbeute des Aldehyds L: 60%. Die Umsetzung erfolgt in Analogie zu dem Verfahren von G. Stork, J. Am. Chem. Soc. 85 (1963) 207.

10 **Schritt 81.4**

15

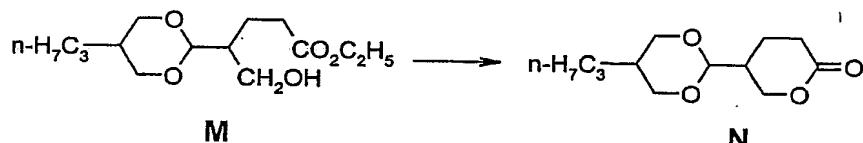


20

37 mmol des Aldehydesters L werden mit 19 mmol Natriumborhydrid in 60 ml Isopropylalkohol 16 h zum Rückfluß erhitzt. Darauf wird im Vakuum weitgehend zum Rückstand eingeengt, der Rückstand mit Methyl-tert.-butylether überschichtet und mit 1 N HCl digeriert. Die organische Phase liefert nach dem Eindampfen den δ-Hydroxyester M (10,3 g), der direkt ohne weitere Reinigung im nächsten Reaktionsschritt eingesetzt wird.

25 **Schritt 81.5**

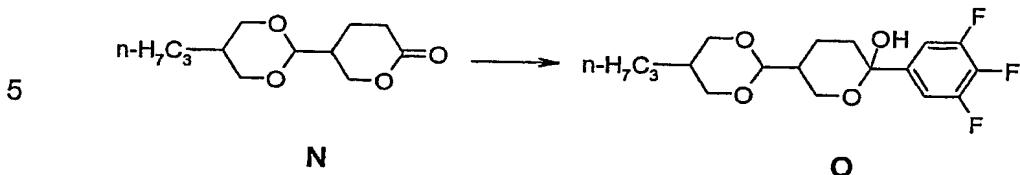
30



35

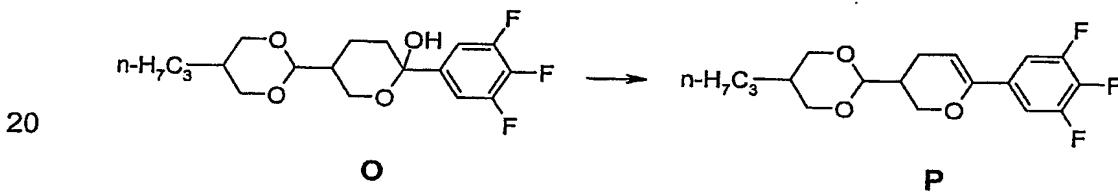
10,3 g des rohen δ-Hydroxyesters M werden in 200 ml Toluol gelöst und mit 500 mg p-Toluolsulfonsäure am absteigenden Kühler solange unter Zugabe frischen Toluols destilliert, bis der Siedepunkt des reinen Toluol erreicht ist. Darauf hin wird die Toluolsulfonsäure mit wässriger Soda-Lösung extrahiert und die Toluol-Phase nach dem Trocknen eingedampft. Der Rückstand wird über Kieselgel filtriert. Ausbeute: 48% des Lactons N.

Schritt 81.6



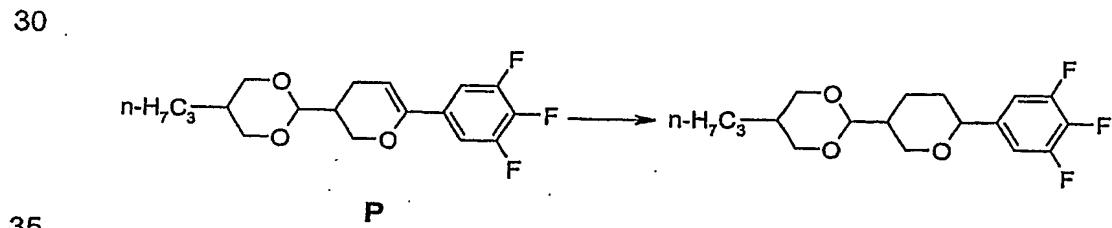
10 Zu 18 mmol Magnesiumspänen in 5 ml THF wird unter Sieden eine Lösung von 3,8 g 3,4,5-Trifluorbrombenzol in 20 ml THF getropft. Nach dem Auflösen des Magnesiums werden 4,1 g des Lactons **N** zu der erhaltenen Grignard-Lösung gegeben und anschließend 1 h am Rückfluß gehalten. Nach üblicher Aufarbeitung mit gesättigter im Ammoniumchlorid-Lösung wird das Lactol **O** über Kieselgel filtriert. Ausbeute: 82%.

15 Schritt 81.7



5,05 g des Lactols O werden zusammen mit 2 g Propylpropandiol in Gegenwart von 200 mg p-Toluolsulfonsäure am Wasserabscheider bis zur vollendeten Wasserabscheidung erwärmt. Nach Extraktion der Toluolsulfonsäure und Filtration über Kieselgel wird das Olefin P erhalten. Ausbeute: 74%.

Schritt 81.8



12 mmol des Olefins P werden in 100 ml Heptan mit 600 mg 5% Pd/C bis zur vollendeten Wasserstoffaufnahme bei 2 bar und Raumtemperatur hydriert. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators wird der Eindampfrückstand (3,7 g) in Toluol aufgenommen und über Kieselgel filtriert unter Ergeben des cis/trans-Isomerengemischs der Beispieleverbinding 81. Der Eindampfrückstand kann alternativ auch direkt der Isomerisierung zugeführt werden: 11 mmol des cis/trans-Isomerengemischs der Beispieleverbinding werden mit 2 mmol Kalium-tert.-butylat in 15 ml N-Methylpyrrolidon bei 0 °C 4 h gerührt. Darauf wird die Reaktionsmischung auf 100 ml Eiswasser gegossen und mit Heptan extrahiert. Der Eindampfrückstand der Heptan-Phase wird mit Toluol über Kieselgel filtriert. Der nach dem Eindampfen des Filtrats verbleibende Rückstand wird aus Heptan umkristallisiert und ergibt Beispieleverbinding 81 als reines trans-Isomer. Ausbeute: 69%.

15

Parameter*: $\Delta\epsilon$: 23,7; Δn : 0,0550; γ_1 : 164; Klp.: 17,9 °C

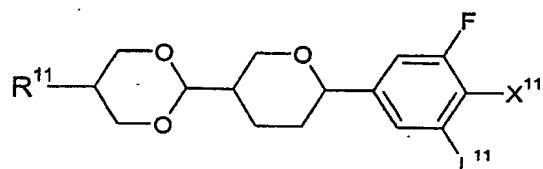
Phasenbereich: K 87 I

20

*: Bestimmung der Parameter mit einer Lösung von 10 Gew.-% der Verbindung in dem Host ZLI-4792 (Merck KGaA, Darmstadt) und anschließende Extrapolation.

Analog zu Beispiel 81 werden die folgenden Verbindungen der Formel

25



30

hergestellt:

35

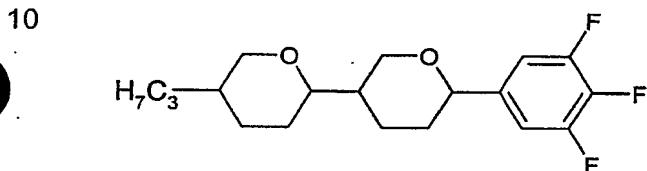
Beispiel	R¹¹	X¹¹	L¹¹
82	H	F	H
83	CH ₃	F	H
84	C ₂ H ₅	F	H
85	n-C ₃ H ₇	F	H
86	n-C ₄ H ₉	F	H

	Beispiel	R ¹¹	X ¹¹	L ¹¹
5	87	n-C ₅ H ₁₁	F	H
	88	n-C ₆ H ₁₃	F	H
	89	CH ₂ =CH	F	H
	90	H	F	F
	91	CH ₃	F	F
	92	C ₂ H ₅	F	F
	93	n-C ₄ H ₉	F	F
10	94	n-C ₅ H ₁₁	F	F
	95	n-C ₆ H ₁₃	F	F
	96	CH ₂ =CH	F	F
	97	H	Cl	H
	98	CH ₃	Cl	H
	99	C ₂ H ₅	Cl	H
	100	n-C ₃ H ₇	Cl	H
15	101	n-C ₄ H ₉	Cl	H
	102	n-C ₅ H ₁₁	Cl	H
	103	n-C ₆ H ₁₃	Cl	H
	104	CH ₂ =CH	Cl	H
	105	H	Cl	F
	106	CH ₃	Cl	F
	107	C ₂ H ₅	Cl	F
20	108	n-C ₃ H ₇	Cl	F
	109	n-C ₄ H ₉	Cl	F
	110	n-C ₅ H ₁₁	Cl	F
	111	n-C ₆ H ₁₃	Cl	F
	112	CH ₂ =CH	Cl	F
	113	H	CF ₃	H
	114	CH ₃	CF ₃	H
30	115	C ₂ H ₅	CF ₃	H
	116	n-C ₃ H ₇	CF ₃	H
	117	n-C ₄ H ₉	CF ₃	H
	118	n-C ₅ H ₁₁	CF ₃	H
	119	n-C ₆ H ₁₃	CF ₃	H
	120	CH ₂ =CH	CF ₃	H
	121	H	CF ₃	F
35				

	Beispiel	R ¹¹	X ¹¹	L ¹¹
5	122	CH ₃	CF ₃	F
	123	C ₂ H ₅	CF ₃	F
	124	n-C ₃ H ₇	CF ₃	F
	125	n-C ₄ H ₉	CF ₃	F
	126	n-C ₅ H ₁₁	CF ₃	F
	127	n-C ₆ H ₁₃	CF ₃	F
10	128	CH ₂ =CH	CF ₃	F
	129	H	OCF ₃	H
	130	CH ₃	OCF ₃	H
	131	C ₂ H ₅	OCF ₃	H
	132	n-C ₃ H ₇	OCF ₃	H
	133	n-C ₄ H ₉	OCF ₃	H
15	134	n-C ₅ H ₁₁	OCF ₃	H
	135	n-C ₆ H ₁₃	OCF ₃	H
	136	CH ₂ =CH	OCF ₃	H
	137	H	OCF ₃	F
	138	CH ₃	OCF ₃	F
	139	C ₂ H ₅	OCF ₃	F
20	140	n-C ₃ H ₇	OCF ₃	F
	141	n-C ₄ H ₉	OCF ₃	F
	142	n-C ₅ H ₁₁	OCF ₃	F
	143	n-C ₆ H ₁₃	OCF ₃	F
	144	CH ₂ =CH	OCF ₃	F
	145	H	OCHF ₂	H
25	146	CH ₃	OCHF ₂	H
	147	C ₂ H ₅	OCHF ₂	H
	148	n-C ₃ H ₇	OCHF ₂	H
	149	n-C ₄ H ₉	OCHF ₂	H
	150	n-C ₅ H ₁₁	OCHF ₂	H
	151	n-C ₆ H ₁₃	OCHF ₂	H
30	152	CH ₂ =CH	OCHF ₂	H
	153	H	OCHF ₂	F
	154	CH ₃	OCHF ₂	F
	155	C ₂ H ₅	OCHF ₂	F
	156	n-C ₃ H ₇	OCHF ₂	F

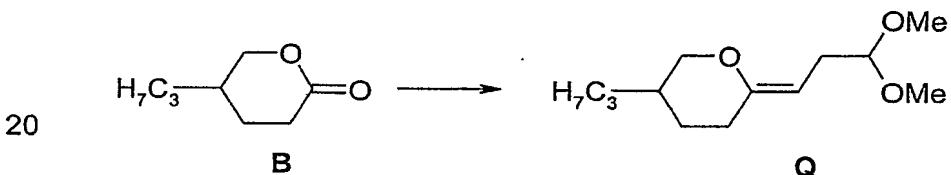
	Beispiel	R ¹¹	X ¹¹	L ¹¹
5	157	n-C ₄ H ₉	OCHF ₂	F
	158	n-C ₅ H ₁₁	OCHF ₂	F
	159	n-C ₆ H ₁₃	OCHF ₂	F
	160	CH ₂ =CH	OCHF ₂	F

Beispiel 161



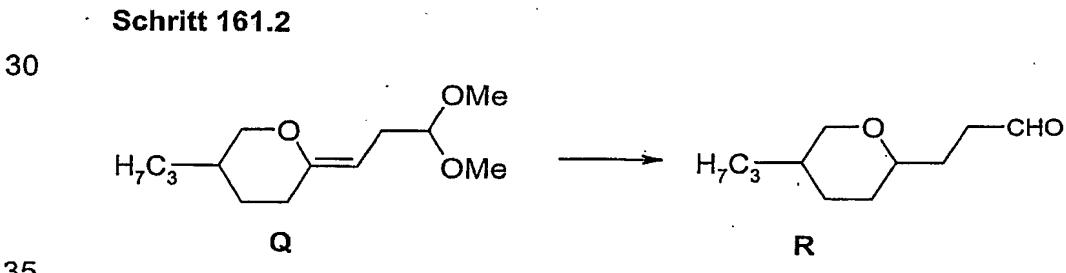
15

Schritt 161.1



25

Eine Lösung von 271 mmol $(CF_3CH_2O)_2OPCH_2CH(OMe)_2$ in 800 ml THF wird bei 0 °C portionsweise mit 271 mmol NaH versetzt. Nach dem Ende der Gasentwicklung werden 271 mmol B hinzugegeben. Man röhrt dann 18 h bei 35 °C. Die Mischung wird wie üblich wäßrig aufgearbeitet und das Rohprodukt Q (farbloses Öl) direkt weiterverarbeitet. Ausbeute: 78%.

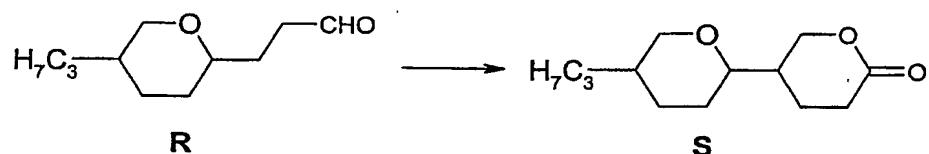


180 mmol Q werden in 500 ml THF gelöst und in Gegenwart von 3 g 5% Pd-C bis zum Ende der Wasserstoffaufnahme hydriert. Man filtriert und rotiert ein. Das Rohprodukt wird in 500 ml Toluol und 500 ml Ameisensäure aufgenommen und 18 h bei Raumtemperatur gerührt.

5 Danach wird wie üblich wäßrig aufgearbeitet. Das Rohprodukt R wird durch Vakuumdestillation gereinigt. Farbloses Öl. Ausbeute: 67%.

Schritt 161.3

10



15

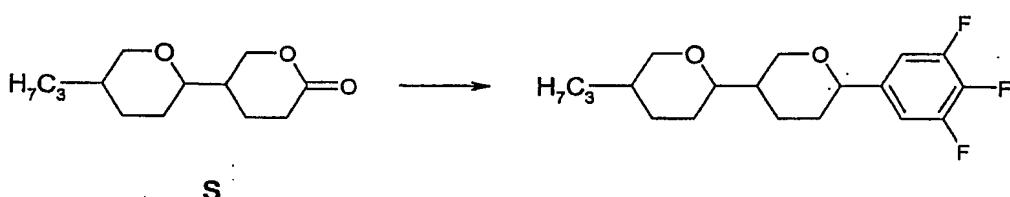
Eine Mischung von 100 mmol R, 130 mmol Acrylsäuremethylester, 30 mmol Diethyltrimethylsilan und 300 ml Acetonitril wird 18 h zum Sieden erhitzt. Man rotiert die Mischung ein, versetzt dann mit 10 ml Eisessig und 20 ml Wasser und erhitzt 18 h zum Rückfluß. Man arbeitet wie üblich wäßrig auf und reinigt das Rohprodukt chromatographisch. Eine Lösung des Aldehyds in iso-Propanol wird bei 0 °C mit 50 mmol NaBH₄ versetzt und 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Mischung wird wie üblich mit HCl vorsichtig angesäuert und wäßrig aufgearbeitet. Eine Lösung des rohen Alkohols in 500 ml Toluol wird unter Zusatz von 5 mmol p-Toluolsulfonsäure am Wasserabscheider zum Rückfluß erhitzt, bis sich kein Methanol mehr abscheidet. Man arbeitet wie üblich wäßrig auf und reinigt durch Chromatographie. Gelbliches Öl. Ausbeute: 22%.

20

25

Schritt 161.3

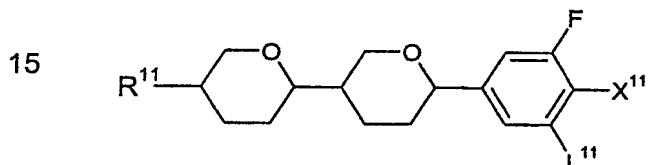
30



35

Eine Lösung von 50 mmol 3,4,5-Trifluorbrombenzol in 100 ml Diethylether wird bei -50 °C tropfenweise mit 50 mmol Butyllithium (15% in Hexan) versetzt. Dann tropft man eine Lösung von 45 mmol **S** in 30 ml Diethylether bei dieser Temperatur zu, röhrt 30 min nach, lässt auf 0 °C kommen und arbeitet wäßrig auf. Das Rohprodukt (51 g) wird in 200 ml CH₂Cl₂ gelöst und bei -75 °C mit 150 mmol Triethylsilan versetzt. Man tropft 150 mmol Bortrifluorid-Etherat zu, wobei die Temperatur nicht über -70 °C steigen darf. Danach lässt man auf -10 °C kommen, hydrolysiert mit ges. NaHCO₃-Lösung und arbeitet wie üblich auf. Das Produkt wird chromatographiert und umkristallisiert. Ausbeute: 61%.

Analog zu Beispiel 161 werden die folgenden Verbindungen der Formel



20 hergestellt:

	Beispiel	R¹¹	X¹¹	L¹¹
25	162	H	F	H
	163	CH ₃	F	H
	164	C ₂ H ₅	F	H
	165	n-C ₃ H ₇	F	H
	166	n-C ₄ H ₉	F	H
	167	n-C ₅ H ₁₁	F	H
	168	n-C ₆ H ₁₃	F	H
30	169	CH ₂ =CH	F	H
	170	H	F	F
	171	CH ₃	F	F
	172	C ₂ H ₅	F	F
	173	n-C ₄ H ₉	F	F
35	174	n-C ₅ H ₁₁	F	F
	175	n-C ₆ H ₁₃	F	F
	176	CH ₂ =CH	F	F

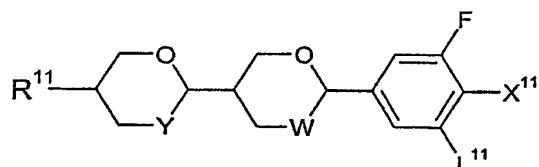
	Beispiel	R ¹¹	X ¹¹	L ¹¹
5	177	H	Cl	H
	178	CH ₃	Cl	H
	179	C ₂ H ₅	Cl	H
	180	n-C ₃ H ₇	Cl	H
	181	n-C ₄ H ₉	Cl	H
	182	n-C ₅ H ₁₁	Cl	H
	183	n-C ₆ H ₁₃	Cl	H
10	184	CH ₂ =CH	Cl	H
	185	H	Cl	F
	186	CH ₃	Cl	F
	187	C ₂ H ₅	Cl	F
	188	n-C ₃ H ₇	Cl	F
	189	n-C ₄ H ₉	Cl	F
	190	n-C ₅ H ₁₁	Cl	F
15	191	n-C ₆ H ₁₃	Cl	F
	192	CH ₂ =CH	Cl	F
	193	H	CF ₃	H
	194	CH ₃	CF ₃	H
	195	C ₂ H ₅	CF ₃	H
	196	n-C ₃ H ₇	CF ₃	H
	197	n-C ₄ H ₉	CF ₃	H
20	198	n-C ₅ H ₁₁	CF ₃	H
	199	n-C ₆ H ₁₃	CF ₃	H
	200	CH ₂ =CH	CF ₃	H
	201	H	CF ₃	F
	202	CH ₃	CF ₃	F
	203	C ₂ H ₅	CF ₃	F
	204	n-C ₃ H ₇	CF ₃	F
30	205	n-C ₄ H ₉	CF ₃	F
	206	n-C ₅ H ₁₁	CF ₃	F
	207	n-C ₆ H ₁₃	CF ₃	F
	208	CH ₂ =CH	CF ₃	F
	209	H	OCF ₃	H
	210	CH ₃	OCF ₃	H
	211	C ₂ H ₅	OCF ₃	H

	Beispiel	R ¹¹	X ¹¹	L ¹¹
5	212	n-C ₃ H ₇	OCF ₃	H
	213	n-C ₄ H ₉	OCF ₃	H
	214	n-C ₅ H ₁₁	OCF ₃	H
	215	n-C ₆ H ₁₃	OCF ₃	H
	216	CH ₂ =CH	OCF ₃	H
	217	H	OCF ₃	F
10	218	CH ₃	OCF ₃	F
	219	C ₂ H ₅	OCF ₃	F
	220	n-C ₃ H ₇	OCF ₃	F
	221	n-C ₄ H ₉	OCF ₃	F
	222	n-C ₅ H ₁₁	OCF ₃	F
	223	n-C ₆ H ₁₃	OCF ₃	F
15	224	CH ₂ =CH	OCF ₃	F
	225	H	OCHF ₂	H
	226	CH ₃	OCHF ₂	H
	227	C ₂ H ₅	OCHF ₂	H
	228	n-C ₃ H ₇	OCHF ₂	H
	229	n-C ₄ H ₉	OCHF ₂	H
20	230	n-C ₅ H ₁₁	OCHF ₂	H
	231	n-C ₆ H ₁₃	OCHF ₂	H
	232	CH ₂ =CH	OCHF ₂	H
	233	H	OCHF ₂	F
	234	CH ₃	OCHF ₂	F
	235	C ₂ H ₅	OCHF ₂	F
25	236	n-C ₃ H ₇	OCHF ₂	F
	237	n-C ₄ H ₉	OCHF ₂	F
	238	n-C ₅ H ₁₁	OCHF ₂	F
	239	n-C ₆ H ₁₃	OCHF ₂	F
	240	CH ₂ =CH	OCHF ₂	F

Patentansprüche

1. Verbindung der Formel I,

5



10

wobei

15

R^{11} H, einen unsubstituierten oder mit Halogen einfach oder mehrfach substituierten Alkyl- oder Alkoxyrest mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen oder Alkenyl- oder Alkenyloxyrest mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen bedeutet, wobei in diesen Resten auch eine oder mehrere CH_2 -Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch $-C\equiv C-$, $-CH=CH-$, $-O-$, $-CO-$, $-CO-O-$ oder $-O-CO-$ so ersetzt sein können, dass O-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind;

20

X^{11} F, Cl, -CN, -NCS, SF_5 , Fluoralkyl oder Fluoralkoxy mit 1 bis 7 Kohlenstoffatomen oder Fluoralkenyl oder Fluoralkenyloxy mit 2 bis 7 Kohlenstoffatomen bedeutet;

25

L^{11} H oder F bedeutet; und

Y für O und W für CH_2 oder Y für CH_2 und W für O oder Y und W beide für CH_2 stehen.

30

2. Verbindung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass L^{11} F bedeutet.

3. Verbindung gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass

35

R^{11} einen geradkettigen Alkyl- oder Alkenylrest mit bis zu 7 Kohlenstoffatomen bedeutet.

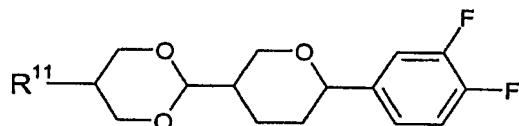
4. Verbindung gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass
 5 X^{11} F, Cl, -CN, OCF_3 oder $OCHF_2$ bedeutet.

10 5. Verbindung gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass
 10 Y für O und W für CH_2 stehen.

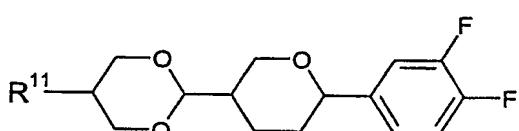
15 6. Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass
 15 Y für CH_2 und W für O stehen.

20 7. Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass
 20 Y und W beide für CH_2 stehen.

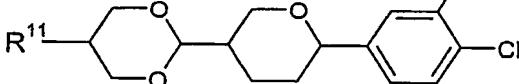
25 8. Verbindung gemäß Anspruch 1, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Verbindungen der Formeln I1 bis I30:



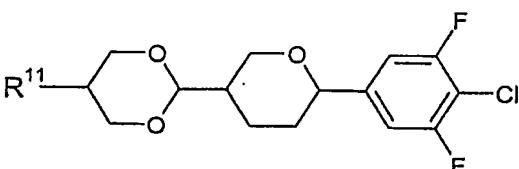
I1



I2

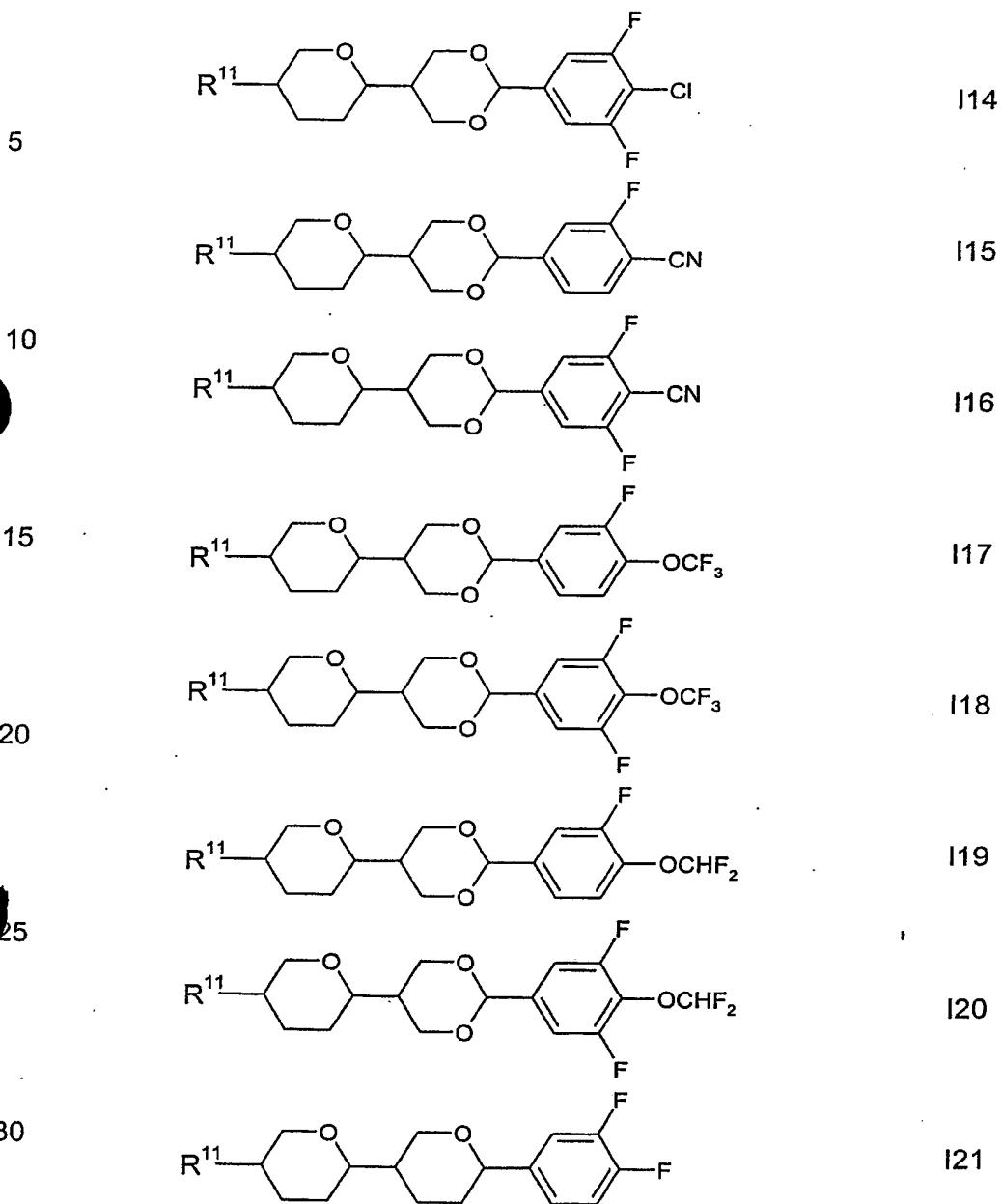


I3

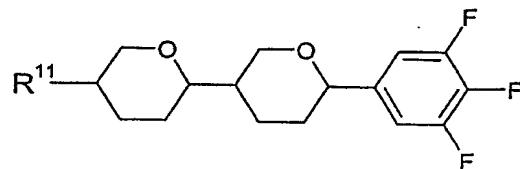


I4

5		I15
10		I16
15		I17
20		I18
25		I19
30		I20
35		I21

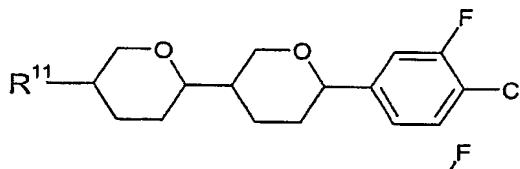


5



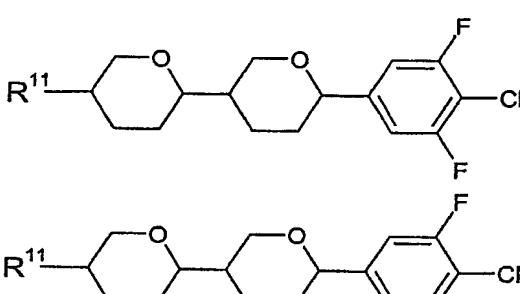
I22

10



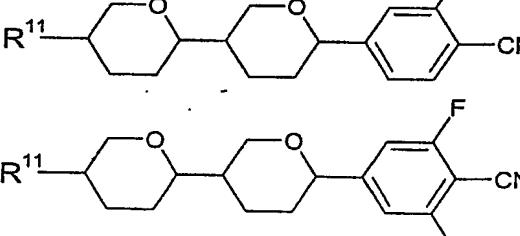
I23

15



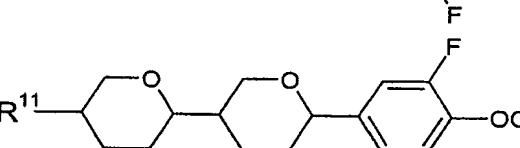
I24

20



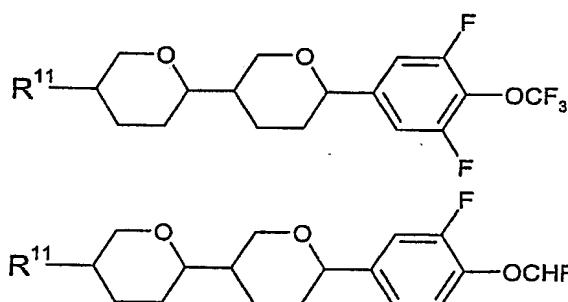
I25

25

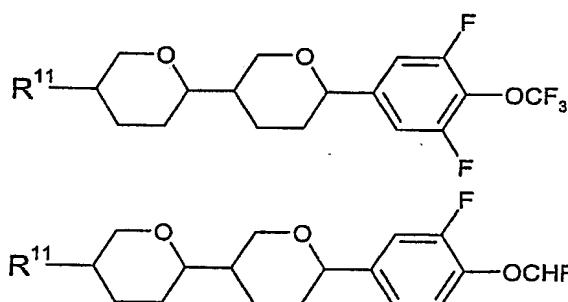


I26

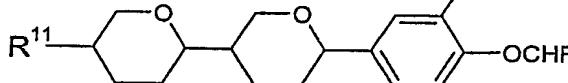
30



I27

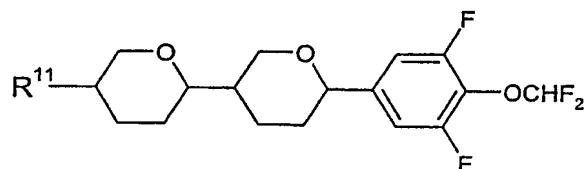


I28



I29

5



I30

10

9. Verwendung einer oder mehrerer Verbindungen der Formel I gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 als Komponenten in einem flüssigkristallinen Medium.
10. Flüssigkristallines Medium mit wenigstens zwei mesogenen Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, dass es wenigstens eine Verbindung der Formel I gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 enthält.
11. Verwendung des flüssigkristallinen Mediums gemäß Anspruch 10 für elektrooptische Zwecke.
12. Elektrooptische Flüssigkristallanzeige enthaltend ein flüssigkristallines Medium gemäß Anspruch 10.

20

25

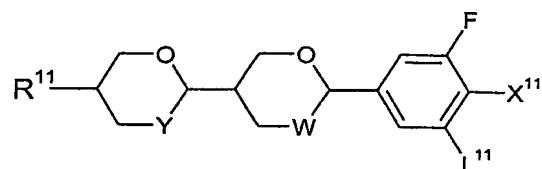
30

35

Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft Verbindungen der Formel I,

5



10

wobei R¹¹, X¹¹, L¹¹, Y und W wie in Anspruch 1 definiert sind,
sowie ihre Verwendung in flüssigkristallinen Medien, flüssigkristalline
Medien enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel I und
elektrooptische Anzeigen enthaltend ein solches flüssigkristallines
Medium.

15

20

25

30

35